أسس الكيميـــاء التحليليـــة

أسس الكيمياء التحليلية

التحليل الوصفى والكمى (حجمى ، وزنى) والآلى

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم- جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2010

أسس الكيمياء التحليلية

التحليل الوصفى والكمى(حجمى،وزنى) والآلى

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم – جامعة الأزهر

حقوق النشر

الطبعة الثانية 2010م

رقم الإيداع

14225

الترقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-071-7

دار الفجر للنشر و التوزيع

4 شارع هاشم الأشقر ـ النزهة الجديدة ـ القاهرة

ت : 6246252 (00202)   ف : 6246265 (00202)

بسم الله الرحمن الرحيم

„ ربنا لا تؤاخذنا أن

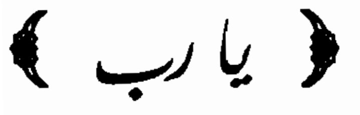
نسينا أو أخطانا ،،

صدق الله العظيم



يـــــا رب

- يا عوني عند كربي ....
- ويا صاحبي في وحدتي ....
- ويا غياثي عند شدتي ....
- ومفزعي عند فاقتي ....
- ورجائي إذا إنقطعت حيلتي ...
- يا إلهي وإله آبائي ....
- اجعل لي فرجا ...... ومخرجاً ......
- وإقضي حاجتي ....



الإهـــــــــداء

* الي روح أبـــي وأمـــي .....

* إلـــي زوجتـــي وأولادي ......

* إلي أحفــادي ... نور ... ومحمد ......

* إلـــي كـــل طـــلاب العلـــم ......

في مصر والعالم العربي

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

" المقدمـــة "

لقد كان لجابر بن حيان إنجازات كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية ، حيــث قام بتحضير الفولاذ وتنقية المعادن ، ثم بدأت الكيمياء التحليلية كفرع مستقل منذ عام **1907** وتطورت منذ ذلك الحين فزادت قائمة الكواشف الكيميائية وطــرق التحليل للمواد اللاعضوية والعضوية وحدث توسع في استخدام طــرق التحليــل الفيزيائية والكيميائية الآلية والكيميائية الكهربية والكروماتوجرافية وطرق التحليل الطيفي والتحليل الإشعاعي وطرق التحليل الطيفي الكتلي :-

والكيمياء التحليلية هي الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها . بالإضافة الي تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً . وتشمل الكيمياء التحليلية علي التحليل النوعي والتحليل الكمي .

والكيمياء التحليلية ضرورية في كل مطاف ، إذ يقوم الآلاف من المحللين الكيميائيين يومياً بإجراء الملايين من التحاليل علي عينات لمواد أولية ومنتجات وسطية ومخصبات معدنية والمياه والهواء وكذلك التحاليل الطبية . وهي مقــرر أساسي في أقسام الكيمياء حيث يتعرف الدارسون علي طرق التحليــل الحديثــة وإجراء الأبحاث المعملية . لإن دراسة الكيمياء التحليلية تنمي عند الطلاب الذهن الكيميائي وتغرس فيهم الخبرة في مجال التجربة الكيميائية ، كما تعودهم علــي الدقة والضبط في المعمل .

وتنقسم الكيمياء التحليلية الي قسمين وهما :

أولاً : الكيمياء التحليلية الوصفية :

وهي التي تبحث في فصل العناصر أو المواد في المخـــاليط والتعــرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف علي الأســس الحامضـــية والقاعديــة الموجودة في مركب واحد أو مخلوط يتكون من عدة مركبات .

ثانياً : الكيمياء التحليلية الكمية :

وهي التي تهتم بالتقدير الكمي للعناصر أو الشقوق الحامضية والقاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما ، ويتم تقدير المركب تقديراً كمياً علي صــورة المركب بأكمله أو علي صورة أحد نواتج تفاعله أو أحد المواد التي يشتق منها . ويتم التحلل الكمي إما بطرق التحليل الوزني أو طرق التحليل الحجمي أو طرق التحليل الآلي .

ويقع هذا الكتاب في اثني عشر باب تغطي مفردات مــنهج التحليــل الوصــفي والحجمي والآلي في الكيمياء التحليلية بأسلوب علمي بسيط وواضـــح . وهــذه الأبواب هي " علم الكيمياء التحليلية – الأخطــاء ومعالجــة نتــائج التحليــل – الذوبانية وحاصل الإذابة – أساسيات التحليل الحجمـــي – نظريـــة معـــايرات التعادل – نظرية الأكسدة والاختزال – نظرية المعايرة الترســيبية – التحليــل الوزني – طرق التحليل الطيفي – طرق التحليل الجهديــة – طريقــة التحليــل البولاجرافية – طرق الفصل التحليلية " بالاضافة الـــي المصــطلحات العلميــة والمراجع وكذلك أكثر من مائة وخمسون (150) مسألة محلولة . وإنني أتقدم بهذا الجهد المتواضع لطلاب الجامعات المصرية والعربية وكذا الباحثين . وكلي أمل أن أكون قد وفقت فيما أصبو إليه من تحقيق الأهداف المنشودة منــه ، والله ولي التوفيق .

المؤلـــــف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول

علم الكيمياء التحليلية



الباب الأول

" علم الكيمياء التحليلية "

أن علم الكيمياء التحليلية هو أحد فروع علم الكيمياء وبواسطته يتم الكشف عن العناصر والمواد ، كما يبين طرق فصل العناصر والمواد ومعرفة مكوناتها . سواء منفردة أو في خليط منها ، إضافة الي تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً . وتشمل الكيمياء التحليلية علي التحليل النوعي والتحليل الكمي ، ويختص الأول بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب ، أما الثاني فيختص بإيجاد كمية كل عنصر من العناصر .

وهناك علاقة وثيقة بين الكيمياء التحليلية والعديد من فروع العلم الأخري كما تلعب الكيمياء التحليلية دوراً هاماً في التقدم العلمي والتكنولوجي .وهي ضرورية في كل مكان ، إذ يقوم الآلاف من الكيميائيين يومياً بإجراء الملايين من التحاليل علي عينات لمواد أولية ومنتجات وسطية ومنتجات جاهزة وأسمدة معدنية والمياه والهواء ، بالإضافة الي التحاليل الطبية .

وتقوم الكيمياء التحليلية في كثير من العلوم بدور مهم ، وكذلك فهي لا غني عنها أساساً في علم الحياة ، إذ يستفاد من التقنية التحليلية في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل الغذائي وغيرها ، ولا يستطيع الأطباء تشخيص الأمراض دون الاستناد الي نتائج التحليلات اللازمة لذلك . كما نجد أن تقسيم المعادن جاء بعد معرفة تامة بالمكونات الكيميائية لها . ولا يستطيع الفيزيائيون تشخيص نواتج تصادم الدقائق ذات الطاقة العالية بدون استخدام التقنية التحليلية في الصناعة الحديثة . أن قيمة المواد الخام ومدي نقاوة منتج صناعي وملاءمته للاستعمال ما والسيطرة علي العمليات الصناعية في مرحلة أو أكثر نحتاج الي معرفة الكيمياء التحليلية للتأكد من جودة الإنتاج الصناعي .

وتظهر بوضوح أهمية الكيمياء التحليلية في المجال الزراعي في تحسين وزيادة الإنتاج الزراعي ، وأنه لم تتح للإنسان معرفة معلومات صحيحة عن خصوبة التربة بالأسمدة ونمو النبات وتقنية الأغذية والألبان إلا في وقت حديث نسبياً حيث بدأ التوسع والتطور في علم الكيمياء وازدادت الدراسات النظرية والعملية فيه وباتجاهات مهمة ومتباينة ، وظهرت الأجهزة والتقنيات الحديثة التي أسهمت إسهاماً واضحاً في حل كثير من المشكلات التي كانت تعوق تطوير المحصول الزراعي وتحسينه كماً ونوعاً .

تصنيف الكيمياء التحليلية :

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية حسب الغرض من التحليل الي :

أولاً : التحليل النوعي أو الوصفي : Qualitative Analysis

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكان في الحالة الصلبه أو في محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً الي كميات هذة المكونات .

ثانياً : التحليل الكمي : Quantitative Analysis

ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها ؛ لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفياً . ويشمل التحليل الكمي علي :

1- التحليل الوزني :- Gravimetric Analysis

ويتم التحليل الكمي بالوزن بترسيب المادة تقديرها كمياً في هيئة عنصر منفرد أو مشتق معين معروف التركيب يفصل عن المحلول بالترسيب أو الطرد المركزي ثم غسله وتجفيفه ووزنه . فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب

وتركيبه بدقة . فمثلاً يمكن تعين نسبة الكلور في ملح الطعام مثلاً بإذابة وزن معين من الملح في الماء ثم إضافة زيادة من محلول نترات الفضة اليه فيترسب علي شكل كلوريد الفضة ، ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ثم يوزن لمعرفة كمية الكلور ونسبته في الملح . ويضم التحليل الوزني الطرق التي يتم فيها تقدير أوزان المواد أو بعض مكوناتها بطريقتين هما :-

أ- الطريقة المباشرة Direct method :-

وفيها يتم تحديد قياسات الأوزان لنواتج العملية التحليلية المعروفة التركيب .

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect method :-

إذ تحدد بواسطتها قياسات الأوزان المفقودة أو الناقصة في الوزن بوصفها نتيجة لخاصية التطاير بالعينة **Volatilization species** .

2- طرق التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تستعمل في هذه الحالة طرق مباشرة وغير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق ما يلي :-

أ- طريقة المعايرة Titration :-

وتتضمن استعمال محاليل ذات تراكيز معلومة وقياس حجوم مثل هذه المحاليل التي تتفاعل كمياً مع محلول المادة المراد تقديرها لحد نقطة معينة تسمي نقطة التكافؤ **Equivalent point** أو نقطة انتهاء التفاعل التي يمكن الكشف عنها بواسطة الأدلة **Indicators** التي تتضمن تغيراً حاداً في خواص المحلول كاللون أو التعكير الذي نلحظهما بالعين المجردة أو تقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي . ويسمي المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي **Standard solution** وهو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه علي وزن معلوم من المادة المذابة . أما عملية إضافة المحلول القياسي من السحاحة **Burette** الي حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي أو العكس حتى يتم التفاعل

فتسمي بعملية المعايرة **Titration** . ومن قوانين التكافؤ الكيميائي وتحديـد حجـم المحلول القياسي المستعمل في المعايرة نستطيع أن نعـين وزن المـادة المجهولـة أو النسب الوزنية لما فيها من مكونات سواء أكان بطرق مباشرة أو غير مباشرة

ب- التحليل الغازي Gas Analysis :-

وتقاس بهذه الطريقة كمية الغازات المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقـدير حجـم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجاً عن تفاعل تلك المادة مع مـواد أخري بحث تعطي غازاً يمكن تقديره . ويجب أن لا يفهم بأن عمليات التحليل الكمـي والنوعي لا يمكن أن تتم إلا عن طريق التفاعلات الكيميائية . وعمليات الفصل بالطرق الطبيعية لها أثرها الواضح في بناء أكثر مراحل التحليل الكرومـاتوغرافي لمكونـات الخليط ثم يلي ذلك التميز بطرق كيميائية . ومع أن طرق التحليل الحجمي تتطلب توفر شروط وخبرة لتجاوز الأخطاء أو العيوب فأنها تفضل في التطبيق العملي والاستعمال علي طرق التحليل الوزني ؛ لأن الأخيرة – علي الرغم من دقة النتائج التـي يمكـن الحصول عليها عند استعمالها بطيئة وتستغرق وقتاً طويلاً لإتمام التحليل ، قد يتجـاوز الانتظار للحصول علي نتائجها عدة ساعات أو أيام ، وهو ما لا يتفق والحاجة العملية خاصة في السيطرة الكيميائية علي العمليات الصناعية لتوجيـه التفـاعلات الوجهـة الصحيحة للحصول علي نتائج ذات مواصفات عالية الجودة .

ثالثاً :طرق التحليل الالي :-

Instrumental Methods of Analysis or Physicochemical Methods of Analysis :

تقدر المادة بقياس بعض خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللـون ومعامل الانكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائيـة ...... الـخ .وتعتمد هذه الطرق أساساً علي القياسات الآتية :

1- انبعاث الطاقة الضوئية : Emission of photoenergy

يتضمن هذا القياس إثارة المادة الي مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها الي مستوي طاقة منخفض فينبعث منها من الطاقة الممتصة وتكون مقياساً لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية :

أ- طرق تسجيل الطيف الإنبعاثي:- Emission spectrography

- حيث تثار المادة باستخدام القوس الكهربائي .

ب- المطياف الفوتومتري باللهب:- Flame photometry

- حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة الي حالة طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة .

ج- وميض الأشعة السينية :- X – Ray fluorecene

- حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها الي حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر .

2- امتصاص الطاقة الضوئية : Absorption of photo energy

- ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينه تمتصها المادة المراد تحليلها ، ولهذا الغرض يمكن استخدام ما يلي:

أ- الطرق الطيفية اللونية **Colorimetric methods**

ب- الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية
Ultra – violet spectroscopic methods .

ج - الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء
Infra–red spectroscopic methods .

د - طريقة الأشعة السينية **X – Ray methods**

هـ - الرنين النووي المغناطيسي
Nuclcar Magnetic Resonance (NMR)

تتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو ونوي الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي .

3- الطرق الكهربائية : Electro chemical methods

أ- التحليل بطريقة التوصيل الكهربائي:- Conductimetry

حيث يقاس التغير في معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج .

ب- التحليل بقياس فرق الجهد :- Potentiomertry

حيث يقاس الجهد الكهربائي المتغير في أثناء التفاعل عند وضع القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ومن ثم يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة .

ج- التحليل بقياس كمية الكهربائية :- Coulometric methods

تقاس كمية الكهربائية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي .

د- البولاروجرافيا :- Polarograply

تقاس قيمة التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التي تختزل أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي عند القطب المايكروئي .

4- التحليل الكروماتوجرافي : Chromatogaphic Analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل علي اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للأمتزاز **adsorption** أو التجزئة **Partition** أو التبادل **exchange** خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تنفصل تلك المواد ، وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي الي :

أ- كروماتوجرافيا الأدمصاص :- Adsorption Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الأدمصاص علي السطح .

ب- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني :- Ionexchange Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين أيونات السطح الذي يحدث علية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية .

ج- كروماتوجرافيا التجزئة :- **Partition Chromatography**

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة الي كروماتوجرافيا العمود بالتجزئة **Column prtition** ويتم فيها التحليل علي عمود معبأ بمادة معينة .

د- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة :- **Thin layer Chromatography**

وفيه يتم التحليل الكروماتوجرافي بالأدمصاص أو التوزيع علي ألواح زجاجية تنثر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل .

هـ- كروماتوجرافيا الغاز :- **Gas Chromatography**

يتضمن هذا التحليل الكروماتوجرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتم اتصال أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية وتخرج هذه الأبخرة لتنظم الي الغاز الناقل ومن ثم يمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعينها ويمكن أيضاً بطريقة كروماتوجرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذة المواد المنفصلة .

5- طرق مختلفة :

أ- التحليل باستخدام البولاروميتر :- **Polarometry**

يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول .

ب- التحليل بقياس انكسار الضوء :- **Refractometry**

يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخليط .

ج- مطياف الكتلة :- **Mass spectrometry**

يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة وكتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز .

د- التوصيل الحراري :- **Thermal Conductivity**

وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه علي تركيب المادة .

هـ- طرق تحليل المواد المشعة :- **Radiochemical methods of Analysis**

وفيه تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشــعة أو الجســيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كمياً .

ومما سبق ، يمكن الآن تصنيف طرق التحليل الي طرق كيميائية وطرق الية . تتضمن الطرق الكيميائية عمليات كيميائية تستخدم فيها أجهزة وزجاجيات بسيطة ، كما يكون الجزء الضروري فيها هو قياس حجم أو كتلة . في حين تتضمن الطرق الاليــة استخدام آلات معقدة تعتمد علي الكهرباء والبصريات والحرارة حيث تقاس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج .

إرشادات معملية Laboratory Instructions

إن استخدام الأدوات ، والمعدات المعملية استخداماً صحيحاً هو شرط ضروري ، لنجاح التحاليل المعملية الدقيقة ، وتكرار ذلك يعمل علي زيادة سرعة إنجاز التحاليـل المطلوبة ودقتها .

ولاستخدام معمل التحليل الكمي يتبع ما يلي :-

1- المحافظة علي مكان العمل نظيفاً، وجافاً ومجهزاً بالأدوات اللازمة للتجربة فقط .

2- استخدام الماء المقطر لتحضير جميع المحاليل وتنظيف جميع الأدوات المستخدمة.

3- إتباع خطوات التجربة بدقة واستخدام وقت العمل بكفاءة تامة .

4- التعاون في المعمل مطلوب .

5- استخدام الإدراك الحسي العام .

6- توفير الاحتياطات الصحية لمكافحة الحروق وتأثير الأحماض والقواعد المركزة .

7- تسجيل نتائج التجارب مباشرة ، وعدم تسجيلها علي أوراق مبعثرة أو قصاصات ورقية خوفا علي فقدانها .

8- توفير الاحتياطات اللازمة لمكافحة الحوادث والحرائق .

تنظيف الأدوات الزجاجية : - Cleaning of Glassware

قبل البدء بإجراء التجارب يجب اختيار الأدوات اللازمة للتجربة ، وتنظيفهـا جيداً وإعدادها للتجربة ، وتعد نظافة الأدوات المستخدمة ذات أهمية قصوي في التحاليل الكمية ، كما يجب التأكد من ذلك عن طريق انسياب الماء المقطر علي جدران الوعـاء الزجاجي ، دون أن يترك قطرات نتيجة عدم النظافة .

ويتم تنظيف الأدوات الزجاجية كما يلي :-

1- يملأ الوعاء بماء ساخن ، حيث يغسل جيداً من الداخل بفرشاة خاصة .

2- تكرار العملية السابقة باستخدام محلول الصابون ، أو محلول الصودا ، ثم يغسل جيداً بماء الصنبور .

3- في حالة عدم نظافة الوعاء بالطريقة السابقة ، يعامل الوعاء بعناية بمخلوط الكرومات [5 % ثاني كرومات البوتاسيوم + حامض الكبريتيك المركز بنسبة (1.1)]

ملحوظة :- في حالة الإصابة بمحلول الكرومات يجب الغسل الفوري بكميات كبيرة من ماء الصنبور ، يعقبها معاملة الجزء المصاب بمحلول بيكربونات الصوديوم .

4- يمكن معاملة الوعاء بإستخدام مخلوط البرمنجنات (0.1 عيارياً برمنجنات البوتاسيوم + حمض الكبريتيك المركز بنسبة 1.1) عوضاً عن مخلوط الكرومات.

5- يغسل الوعاء جيداً بماء الصنبور ، ثم ينظف بالماء المقطر ، ويجفف من الخارج.

كذلك يمكن تنظيف الأدوات الخزفية من بقايا الراسب بمحلول مخفف ساخن من حامض الهيدروكلوريك (1:1) ، ثم يستخدم مخلوط الكرومات والماء .

استعمال أدوات القياس الحجمي :- Use of Volumetric Equipments

تستخدم الأدوات الزجاجية الحجمية لقياس أحجام المحاليل ، وأفضل نوع من الزجاج هو الزجاج البيركس ، حيث إنه ذو معامل تمدد منخفض نسبياً ، وجيد المقاومة للمواد الكيميائية ، خاصة المحاليل القاعدية منها ، حيث إنها الأكثر تأثيراً في الزجاج .

السحاحات :- Burettes

يمكن استعمال اليد اليسري لإضافة المحاليل من السحاحة ، وذلك بهدف التحكم جيداً في محبس السحاحة **Stopcock** وبهذا تترك اليد اليمني لتحريك دورق المعايرة أثناء إضافة المحلول .

عند استخدام السحاحة يجب مراعاة ما يلي :-

1- التأكد من نظافة السحاحة ، حيث إن السحاحة غير النظيفة تعطي قراءات خاطئة.

2- يجب تجفيف السحاحة قبل استخدامها ، أو شطفها ثلاث مرات علي الأقل بالمحلول المستخدم ، خوفاً من حدوث تخفيف للمحلول القياسي المستخدم .

3- عند ملء السحاحة يجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في الطرف السفلي للسحاحة .

4- يجب تجنب ملئ السحاحة مرتين أثناء المعايرة الواحدة ، وذلك بهدف تقليل الخطأ النسبي .

5- يجب الإنتظار حوالي دقيقة علي الأقل لأخذ القراءة الصحيحة .

6- يجب أخذ القراءة من نفس مستوي تقعر المحلول في الساحة .

7- يجب تشحيم محبس السحاحة ؛ لتسهيل حركة المحبس ، وسلاسة الإضافة ، ويحذر من وضع كمية كبيرة خوفاً من انسداد السحاحة .

المصات :- Pipettes

تشتمل الماصات علي نوعين رئيسين :-

1- ماصات حجمية **Volumetnic Pipettes** .

2- ماصات مور المدرجة **Mohr (graduated) Pipettes** .

تعد الماصات الحجمية أكثر دقة من الماصات المدرجة ، وتصمم الماصات بتدريج دقيق عند حرارة الغرفة ، حيث تضمن انسياباً حراً لكمية محدودة من المحلول خلال فترة زمنية محددة ومن الملاحظ بقاء جزء بسيط من المحلول في الطرف السفلي للماصة ، وهذا الجزء لا يدخل في الحجم المأخوذ . ويجب علي الطالب التدريب علي كيفية استخدام الماصة بسهولة ، وكيفية إضافات كميات محددة من المحلول ، بإستخدام إصبع السبابة **index finger** ، وبعد أخذ الكمية المطلوبة من المحلول يجب مسح نهاية الماصة بمنشفة ورقية .

الدوارق الحجمية : Volumetric Flasks

تستخدم الدوارق الحجمية لتحضير المحاليل القياسية ، وهي ذوات أحجام مختلفة مثل 50 و 100 و 200 و 500 و 1000 مل . تذاب المادة الصلبة في وعاء آخر عادة ثم تنقل كمياً الي الدورق الحجمي. كما يمكن إذابة المادة الصلبة – مباشرة – في الدورق العياري ، وفي هذه الحال تذاب المادة الصلبة في كمية من المذيب تقدر بحوالي ثلاثة أرباع حجم الدورق ، ليسهل رج الدورق بقصد إذابة المادة الصلبة ، وبعد إذابة المادة الصلبة تماماً ، ونقلها الي الدورق كلياً ، يكمل الحجم الي العلامة ، ثم يرج كلياً قبل نقل محتوياته الي وعاء التخزين .

الأدوات الخزفية :- Porcelain

تعتمد مقاومة المادة الخزفية لتأثير المحاليل علي نوعية السطح اللامع ، وعامة فإن الخزف أكثر مقاومة من الزجاج ، ويفضل استخدامه لعمليات التبخير ، ويمكن تسخين الأدوات الخزفية حتى 1200م إذا كان السطح المصقول جيداً ، ولهذا تستخدم في عمليات حرق الراسب ويجب تجنب إجراء عمليات الصهر مع كربونات الصوديوم والمواد القاعدية الأخرى وحامض الهيدروفلوريك والبيروكبريتات في الجفنة الخزفية وفي هذه الحال يفضل استخدام جفنة البلاتين .

الأدوات البلاتينية Platinum Crucibles

بدون الجفنات البلاتينية لا يمكن إجراء الكثير من التحاليل الكيماوية ، إذ إن درجة انصهاره عالية حوالي 1774م وهي لا تتأثر بالموارد الكيماوية عند أعلي درجات الحرارة إلا في حالات نادرة جداً ويعد البلاتين موصلاً ومشعاً جيداً للحرارة ، ولا يمتص بخار الماء مطلقاً ، ولذلك يستعمل بنجاح في عمليات حرق الراسب ، والعناية ضرورية عند التعامل مع الأدوات البلاتينية بقصد الحفاظ علي أشكالها ، وعدم تغيرها كما يجب عدم تحريك محتويات الجفنة البلاتينية بقضيب زجاجي ، خوفاً من إحداث خدوش في المعدن

كما يجب عدم تسخين الجفنة البلاتينية مباشرة علي شبكة سلكية ، بل تُسخن علي مثلث خزفي ، وكذلك فإن استخدامات البلاتين محدودة جداً ، نظراً لارتفاع ثمنه

العمليات المعملية الشائعة Common Loboratory Operation

تتكون عملية التحليل الكمي من عدة خطوات منفصلة ، بعضها يتكرر في معظم التجارب المعملية ، وبذلك تصبح ضمن العمليات شائعة الاستخدام في المعمل .

نقل السوائل من الكؤوس

في معظم الحالات يتم نقل السوائل عند درجة حرارة الغرفة ، ولكن في بعض الحالات يتم نقل سوائل ساخنة ، وفي هذه الحال يجب تعلم كيفية استعمال ماسك الكأس **Beater Tong** بطريقة صحيحة إذ يجب استعمال اليد والذراع في وضعها المريح العادي ، وأن يمسك الكأس عن طريق وضع الماسك حول جدار الكأس ، حتى يتم نقل محتوياته بسهولة في حالة نقل السوائل عند درجة حرارة الغرفة يمكن استخدام قضيب زجاجي ووضعه عند شفة الكأس ، وذلك عند تفريغ المحتويات علي ورقة الترشيح ، لمنع تسرب جزء من الراشح الي الجدار الخارجي للكأس .

عملية الترشيح Filtration

إن الهـدف من عمليـــة الترشيح هو فصل الراسب عن المحلول الأم **Mother Liquor** ويسمي السائل الذي يتم الحصول عليه نتيجة هذه العملية بالراشح **Filtrate** .

وتتم عملية الترشيح باستخدام ورق الترشيح **Fitter Paper** أما اختيار طريقة الترشيح فإنه يخضع لعدة عوامل مثل : حجم حبيبات الراسب ومدي نشاط حبيبات الراسب ، والهدف من عمليـــة الترسيب : التقدير الكمي والنوعي وفي معظم الحـــالات يتم جمـــع الراسب فوق ورقة الترشيح أو غشاء الترشيح . وعمليات الترشيح أنواع ، منها :ـــ

الترشيح تحت تأثير الجاذبية Gravity Filtration

يستخدم في هذه الطريقة ورق الترشيح ، حيث تثني الورقة الي أنصاف ، ثم أرباع دوائر حيث توضح بعدها القمع الزجاجي ، ويتم تثبيت ورقة الترشيح بالمذيب (يكون عادة ماء مقطر) وأثناء عملية الترشيح يجب عدم ملء ورقة الترشيح أكثر من ثلاث أرباع حجم القمع ، خوفاً من تسرب المحلول غير المرشح الي الراشح ، كما يجب نقل محتويات الكأس كمياً باستعمال تيار من الماء المقطر ، أو المذيب مستخدماً دورق الغسيل وقضيباً زجاجياً . تصنع أوراق الترشيح من أنسجة سليلوزية ، ويجب أن تكون أوراق الترشيح المستخدمة في التحاليل الكمية عديمة الرماد **Ashless** بعكس ورق الترشيح المستخدم في التحاليل النوعية بدرجات متفاوتة من النفاذية ، حيث يتم اختيار النوع المناسب لحجم حبيبات الراسب ، فمثلاً لفصل حبيبات راسب كبريات الباريوم يستخدم ورق ترشيح بطئ جداً وذي مسامات دقيقة جداً ، كما يستخدم ورق الترشيح من النوع المتوسط لترشيح أوكزوالات الكالسيوم ، ومن الضروري حفظ ورق الترشيح بعيداً عن الغبار وأبخرة المعمل .

الترشيح بالتفريغ الجزئي : Suction Filltration

يفضل استخدام هذه الطريقة عند توافر إمكانياتها ، لأنها أكثر سرعة من الطريقة السابقة وتستخدم في هذه الحالة جفنات جوش وجفنات الترشيح الزجاجية المسامية ، حيث يتعذر – أحياناً – استخدام ورق الترشيح العادي ، لتجنب التفاعلات التي قد تحدث بين السائل الأم ، ومادة السليلوز من جهة ، واتساع حجم مسام ورقة الترشيح مقارنة بحبيبات الراسب من جهة أخري ، كما تدعم الجفنة بحلقة مطاطية توضع داخل القمع علي دورق التفريغ . يتم التفريغ بواسطة مضخة تفريغ كهر بائية حيث تستخدم أنواع عديدة من الجفنات ذات القاعدة المسامية ، مثال :ـــ

1- جفنة جوش : ــ Gooch Crucible

يصنع هذا النوع من مادة الخزف وهو ذو قاعدة لها فتحات صغيرة متعددة ، حيث يتكون وسط الترشيح من أنسجة الأسبستوس التي تعمل علي تجميع الراسب ذي الحبيبات الصغيرة

2- جفنات الترشيح الخزفية المسامية :-

Porous Porcelain filter Crucibles

وهي ذات قاعدة خزفية مسامية حيث يمكن تسخينها الي درجات حرارة عالية ، ويمكن استخدامها لترشيح المحاليل المائية أو الأحماض المخففة عند درجات حرارة عالية ، ولكنها تتأثر بالمحاليل القاعدية . ويمكن الحصول علي ثلاثة أنواع ، نسبة الي حجم الفتحات وهي ذات أقطار 15، 5 ، 1.2 ميكروناً .

3- جفنات الترشيح الزجاجية المسامية :-

Sintered – glass fitten Grucibles

تصنع في العادة من الزجاج البورسليكاتي ، ولها قاعدة مسامية تتكون من زجاج حبيبي ملبد مصهور علي قاعدة الجفنة ، ويمكن الحصول عليها عند درجات متفاوتة من حجم الفراغات إبتداء من 5 الي 120 ميكروناً ويستخدم هذا النوع في حالة التعامل مع راسب يمكن تجفيفه عند درجات حرارة منخفضة نسبياً ، ويمكنها تحمل الماء والأحماض المخففة الساخنة ولكنها تتأثر بالمحاليل القاعدية خاصة عندما تكون ساخنة . وتستخدم أيضاً في صناعة أقماع بوخنز **Buchner** لجمع الأملاح بعد تبلورها .

عملية الغسيل :- Washing

تجري هذه العملية أثناء نقل الراسب الي ورقة الترشيح ، حيث يتم نقل بقايا الراسب العالقة بالكأس – كمياً- بإضافة تيار من الماء المقطر ، واستخدام القضيب الزجاجي لتحريك حبيبات الراسب الملتصقة بالكأس وبعد التأكد من نقل الراسب كمياً بهذه الطريقة ، يغسل القضيب الزجاجي داخل قمع الترشيح . في بعض الحالات يتم استخدام محاليل أخري لإجراء عملية الغسل ، وبعد يجب التأكد من خلو الراسب من بعض الأيونات المراد التخلص منها ، وذلك بأخذ بضع قطرات من الراشح في مرحلته الأخيرة ، حيث يضاف اليها المحلول المميز لهذا الأيون .

التجفيف واستخدام المجفف : Drying and use of desiccator

غالباً يتم تجفيف المواد الصلبة عند درجة حرارة تتروح ما بين 105، 110 درجة مئوية لمدة ساعة علي الأقل، وذلك بغرض التخلص من الرطوبة ويفضل إعادة تجفيف العينة ، ووزنها عدة مرات ، للوصول الي الوزن الثابت . يستخدم المجفف Desiccator لتجفيف العينات ، أو لحفظ العينات الجافة ، حيث يتكون من وعاء زجاجي كبير له غطاء محكم ، يحفظ الهواء الجوي داخل الوعاء خالياً من بخار الماء وذلك بواسطة استخدام مادة التجفيف Desiccant التي توضع في الجزء السفلي من الوعاء ، بينما يخصص الجزء العلوي لوضع العينات المراد تجفيفها ، ويتم فصل الجزء العلوي عن السفلي بوساطة صفيحة خزفية ذات فتحات عديدة . يمكن تحريك غطاء المجفف عن طريق الانزلاق الجانبي ، ويجب مراعاة عدم وضع العينات الساخنة جداً مباشرة في المجفف – الذي لا يحتوي علي محبس ، لمعادلة الضغط داخل المجفف بالضغط الجوي – بل يجب خفض درجة حرارتها الي حوالي 100م قبل وضعها في المجفف ، لأن العينات الساخنة جداً تعمل علي تمديد الهواء داخل وعاء المجفف ، وبعد قفل الغطاء وبرودة العينات ينكمش الهواء الداخلي ويحدث تفريغ داخلي ، مما يصعب بعدها فتح الغطاء ثانية ، مما يؤدي الي تتاثر محتويات العينة داخل المجفف ، أما عن مادة التجفيف فإنه من الواجب أن تتمتع بمقدرة عالية علي امتصاص الرطوبة ومن هنا فإنها تعمل علي حفظ الهواء داخل المجفف خالياً من الرطوبة ومن أمثلتها كلوريد الكالسيوم المحبب اللامائي $CaCl_2$ وأكسيد الكالسيوم **CaO** وأوكسيد الماغنسيوم **MgO** وكبريات الكالسيوم اللامائية **CaSO4** والسيلكاجل **Silica gel** وبيركلورات الماغنسيوم اللامائية $Mg(ClO_4)_2$ وكبريات الصوديوم اللامائية وحامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 وغيرها .

حرق الراسب Inginition of Precipitate

نظراً لصعوبة فصل الراسب عن ورقة الترشيح فإنه يتم نقل الراسب مع ورقة الترشيح المطوية جيداً الي جفنة للحرق حيث يتم رفع درجة الحرارة تدريجياً ، حتى تتحول ورقة الترشيح الي غاز ثاني أكسيد الكربون ويبقي الراسب فقط ويفضل في هذه

لحالة استخدام ورقة الترشيح عديمة الرماد **Ashless** ثم تبرد الجفنة الي درجة حرارة أعلي قليلاً من درجة حرارة الغرفة ، حيث توضع في المجفف قبل عملية الوزن

ويجب أن توضع العينات المتميعة في المجفف وهي علي درجة حرارة أعلي من 100 درجة مئوية ، أثناء عملية الحرق يجب البدء بدرجة حرارة غير مرتفعة بقصد تجفيف الراسب وحفظه من التناثر علي جدران الجفنة وبعد ذلك يتم رفع درجة الحرارة تدريجياً حتى تتكامل عملية الحرق

تسجيل البيانات Recording of date

يجب أخذ جميع البيانات وتسجيلها بطريقة صحيحة ، علي ورقة البيانات في الكراس تسجيل المعلومات الخاص بالمعمل ، ويجب عدم تسجيل البيانات علي أوراق منفصلة ، خوفاً من فقدانها ، كذلك يجب تسجيل جميع البيانات ذات العلاقة بالتجربة وإجراء الحسابات في كراسي تسجيل المعلومات الرسمية .

" الأسئلـــــة "

1- اكتب مذكرات مختصرة عن :

أ – التحليل النوعي .

ب – التحليل الكمي .

ج – التحليل الوزني .

د – التحليل بالمعايرة .

هـ – التحليل الغازي .

2- " هناك طرق للتحليل الآلي تتضمن إثارة المادة ونتيجة لذلك يحدث إنبعاث للطاقــة الضوئية " إذكر هذه الطرق .

3- تكلم عن :

أ – طرق التحليل بامتصاص الطاقة الضوئية .

ب – طرق التحليل الكهربائية

4- أذكر الشروط الضرورية لاستخدام معمل التحليل الكمي .

5- ما هي الشروط الواجب توافرها عند استخدام السحاحة .

6- وضح باختصار كل من :

أ – الماصات

ب – الدوارق الحجمية

ج – الأدوات الخزفية

د – الأدوات البلاتينية

7- اشرح بالتفصيا عملية الترشيح تحت تأثير الجاذبية

8- تكلم عن عملية التجفيف واستخدام المجفف

9 – اشرح عملية حرق الراسب .

الباب الثانى

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

Errors and treatment of Analytical Date

تعد جميع النتائج المختبرية معرضة للاخطاء وان القيم المقيسة تختلف دائماً عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد قياس قيمة معينة باستعمال نفس طريقة العمل فيلاحظ وجود اختلاف مهما كان صغيراً بين هذه القيم . ويمكن تقليل هذا الاختلاف بين القياسات باتباع طرق تحليل متعددة ولكن لا يمكن التخلص من هذا الاختلاف تماماً . وعليه فإن تكرار القياسات لنفس القيم المقيسة ضرورة لابد منها حتي يمكن الحصول علي نتائج دقيقة . ويمكن تحديد مصادر الأخطاء في التحليلات الكيمائية بنوعين أساسين هما : الأخطاء المحددة **determinate errors** والأخطاء غير المحددة **indeterminate errors** ولا يمكن معرفة مقدار وعلامتها وغالباً ما تسمي بالأخطاء العشوائية وهي تتبع قوانين الاحتمالات

الاخطاء المحددة : -

وهي الاخطاء التي يمكن تعيين وتحديد مصادرها وتسمي أحياناً بالأخطاء النظامية **Systematic errors** ويمكن تصنيف هذا النوع من الأخطاء علي النحو التالي :-

أ- أخطاء اليه Instrumental errors

وهي الأخطاء المقترنة بالآلة وأسبابها :-

1- عدم التأكد من قراءة القياس.

2- استعمال أوزان وأدوات غير معايرة.

3- استعمال مواد كيميائية مجهولة النقاوة.

4- الاستعمال الخاطئ لبعض الأدوات المختبرية.

5- الجهاز المستعمل للقياس .

ب- أخطاء ناتجة من طبيعة طريقة التحليل **Methodic errors**

وهي ناتجة عن استعمال طريقة غير مناسبة وأسبابها :-

1- ارتفاع في قابلية ذوبان الراسب .

2- التفاعلات غير التامة وغير القياسية.

3- تلوث الراسب.

4- تحلل الراسب أثناء عملية الغسل أو الحرق.

ج- أخطاء تشغيلية **Operative errors**

وهي ناتجة عن المحلل الكيميائي وأسبابها :-

1- التحليل في أوان غير مغطاه ودخول مواد غريبة داخل النموذج.

2- كثرة غسل الراسب وذوبانه.

3- عدم استعمال المجففات المناسبة.

4- التجفيف والحرق غير الكاملين.

5- وزن الجفنة (أو البودقة) قبل تبريدها .

6- فقدان جزء من الراسب أثناء عمليات الترشيح والغسل والحرق والوزن

د- أخطاء شخصية **Personal errors**

وهي مقترنة بالشخص وهو المحلل الكيميائي وأسبابها :-

1- عدم مقدرة المحلل علي التميز بين الألوان المختلفة.

2- قلة الإدراك الحسي للمحلل.

3- التميز في اختيار نتيجة دون أخري

تأثير الخطأ المحدد علي نتيجة التحليل :ـــ

تعد الأخطاء المحددة أخطاء ثابتة **Constant errors** وأخطاء نسبية **Proportional errors** كلاهما يعتمدان علي حجم وكمية النموذج قيد التحليل . ومن الصعب معرفة الأخطاء المحددة ولكن معايرة الأجهزة والأدوات المستعملة تقلل مقدار هذه الأخطاء . وفيما يلي بعض الطـــرق التي يمكن الاستعـــانة بها لمعرفة هذه الأخطاء وتحديد مقدارها :-

1- تحليل نماذج قياسية .

2- إجراء التحليل بطرق مختلفة .

3- استعمال تحليلات ضابطة **blank determination**

4- استعمال تحليلات لنماذج مختلفة الأوزان .

إذا تفحصنا مجموعة من المشاهدات ، أو البيانات الإحصائية عن ظاهرة من الظواهر فإننا نجد أن هذه البيانات تميل الي التمركز حول قيمة معينة ، وهذا الميل نحو تلك القيمة هو ما يسمي بالنزعة المركزية لهذه البيانات وتسمي تلك القيمة بالقيمة المتوسطة للبيانات . وهناك أكثر من قيمة متوسطة تتجه نحوها البيانات ومن هذه القيم يمكننا أن نعدد : الوسط الحسابي ، والوسيط ، والمنوال وقد تتساوي هذه القيم في بعض التوزيعات ، وقد تختلف ، ولكن لكل من هذه القيم طريقة خاصة لحسابها ، وتعريفها .

الوسط الحسابي Mean ($\bar{X}$)

يلجأ الكيميائيون في تحاليلهم الي تكرار عملية التحليل للعينة من مرتين الي خمس مرات ومن ثم يؤخذ الوسط الحسابي لهذه النتائج ، حيث يعرف الوسط الحسابي لمجموعة من القيم أو النتائج علي أنه مجموع هذه القيم مقسوماً علي عددها ورياضياً فإن :-

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N}$$

حيث $\bar{X}$: الوسط الحسابي X_i النتائج ، $\sum$ إشارة المجموع ، N = عدد النتائج .

مثـــال (1)

إحسب الوسط الحسابي للنتائج التالية :

25.7 , 26.0 , 25.3 , 26.1 , 25.4 , 25.7

الحـــل :

$$\bar{X} = \frac{257+260+253+261+254+257}{6} = \frac{1542}{6}$$

$$\bar{X} = 25.7$$

الوسيط الحسابي : Median

وهو مقياس آخر من مقاييس النزعة المركزية الشائعة الاستعمال ، ويمكن تعريفة علي أنه القيمة التي تتوسط التوزيع ، فإذا كان لدينا النتائج2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 25 ، 27 ، ومرتبة ترتيباً تصاعدياً فإن وسيط هذه المشاهدات هو النتيجة 18 ، حيث إن هناك ثلاث نتائج تقل عنها ، وثلاث نتائج أخري تزيد عليها . ومن الواجب ملاحظة أن عدد النتائج الواردة يساوي 7 وهو عدد فردي . أما إذا كان عدد المشاهدات الواردة في التوزيع زوجياً ، مثلاً 2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 23 ، 27 ، 30 ، 35 فإن الوسيط يؤخذ علي أنه الوسط الحسابي للقيمتين المتوسطتين 20، 23 أي (21.5) حيث تلاحظ أن عدد القيم التي تقل عن 21.5 يساوي 4 قيم ، وعدد القيم التي تزيد علي 21.5 يساوي أيضاً 4 .

المنـــوال : Mode

وهو القيمة الأكثر شيوعا ، وتكراراً في المشاهدات ، أو النتائج المتحصل عليها فمثــلاً النتائج التالية 1.55 ، 1.53 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.52 ، 1.55 ، 1.56 وعليــه فإن المنــوال لهذه النتائج هو 1.55 حيث لإنها القيمة التي تكررت أكثر من بقية القيم .

مقاييس التشتت : Measures of Despersion

عند مقارنة مجموعتين ، أو أكثر من القيم يكون استخدام المتوسطات الحسابية غير كاف ، فقد يتساوي متوسطاً مجموعتين ، في حين يختلفان من حيث توزيع القيم في كل مجموعة وتباعدها عن بعضها بعضاً ، فقد تكون قيم إحدي المجموعتين متقاربة

، في حين تكون قيم المجموعة الأخري متباعدة ومشتته ، وكلما تباعدت القيم بعضها زاد تشتتها وعندها تكون النتائج غير متجانسة ، وكلما اقتربت من بعضها قل تشتتها وازداد تجانسها . ولاحظ مثلاً أن مجموعتي القيم B , A

22 , 20 , 19 , 18 , 16 (A

35 , 28 , 20 , 10 , 2 (B

لهما نفس الوسط الحسابي (19) ولكن قيم المجموعة B أكثر تشتتاً من قيم المجموعة A . ومن المقاييس الإحصائية التي تبين لنا درجة تشتت قيم مجموعة ما :- المدي ، الإنحراف المتوسط ، الإنحراف المعياري .

المـــــدي : Range (w)

وهو الفرق بين أكبر قيمة ، وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها ، مثلاً : أكثر قيمة وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها التالية :

28 ، 27 ، 27.5 ، 28.3 ، 29 ، 30.2، 29.5 ، 30.5

هما علي التوالي 30.5 ، 27

فيكون المدي (w) = 30.5 − 27 = 3.5

والمدي هو أبسط أنواع مقاييس التشتت ، إلا أنه أقلها دقة واستعمالاً ، لتأثره الكبير بالقيم المتطرفة في المشاهدات ، والنتائج المتحصل عليها .

الانحـــراف المتـــوسط : Mean Deviation

وهو الوسط الحسابي للقيم المطلقة لانحرافات النتائج المتحصل عليها عن وسطها الحسابي ، ويمكن اعتماد القاعدة الرياضية التالية لحساب الانحراف المتوسط .

$$\text{الانحراف المتوسط} = \frac{\sum\left(Xi - \bar{X}\right)}{N}$$

حيث $\bar{X}$ هو الوسط الحسابي ، **Xi** هي النتائج المتحصل عليها .
و **N** هو عدد النتائج .

مثـــــال (2) :

احسب الانحراف المتوسط للنتائج التالية :

13 , 15 , 18 , 20 , 17 , 12 , 10

الحـــــل :

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} = \frac{13+15+18+20+17+12+10}{7} = \frac{150}{7} = 15$$

$$\text{الانحراف المتوسط} = \frac{\sum\left(Xi-\bar{X}\right)}{N}$$

$$= \frac{2+0+3+5+2+3+5}{7} = \frac{20}{7} = 2.86$$

الانحراف المعياري : Standard Deviation

وهو أكثر مقاييس التشتت شيوعاً ، واستعمالاً ، ولحسابه نلجأ الي مقياس آخر من مقاييس التشتت يدعي التباين ، والتباين هو متوسط مربعات انحرافات قيم النتائج المتحصل عليها عن الوسط الحسابي لها . فإذا كانت القيم X_1 , X_2 , X_3 ..... مجموعة من المشاهدات وسطها الحسابي $\bar{X}$ فإن $\sum\left(Xi-\bar{X}\right)^2$ يمثل مجموع مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي ، وعند ذلك يمكن حساب التباين الذي يرمز له بالرمز δ^2 (سيجما تربيع) من العلاقة التالية :

$$\delta^2 = \frac{\sum\left(Xi-\bar{X}\right)^2}{N}$$

والانحراف المعياري هو الجزر التربيعي للتباين ويرمز له بالرمز

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum\left(Xi-\overline{X}\right)^2}{N}}$$

حيث تستخدم هذه العلاقة إذا كان عدد القراءات (N) كبيراً جداً ، ويفوق الثلاثين قراءة ، أما إذا كان عدد القراءات أقل من 30 فإن الإنحراف المعياري يعطي من العلاقة .

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum\left(Xi-\overline{X}\right)^2}{N-1}}$$

حيث **N – 1** هي عبارة عن درجات الحرية **Degrees of Freedom**

مثـــــال (3) :

احسب قيمة الانحراف المعياري للنتائج التالية : 14، 15 ، 10 ، 18 ، 19 ، 20

الحـــــل :

$$16 = \frac{96}{6} = \frac{20+19+18+10+15+14}{6} = \overline{X}$$

ونظراً لأن عدد النتائج أقل من 30 نستخدم العلاقة (**13.4.b**) لحساب الانحراف المعياري .

$$= \sqrt{\frac{(14-16)^2+(15-16)^2+(10-16)^2+(18-16)^2+(19-16)^2+(20-16)^2}{6-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{4+1+36+4+9+16}{5}} = \sqrt{\frac{70}{5}} = 3.74$$

مثـــال (4) :

في تحليل محتوي عينة صخرية من كوبونات الكالسيوم $CaCO_3$ سجلت النتائج التالية :60 ، 65 ، 70 ، 73 ، 80 ، 75 ، 64 ، 70 % أوجد من ذلك المدى ، والانحراف المعياري المتوسط ، والانحراف المعياري .

الحـــل

من الجدير بالذكر أن هناك اصطلاحين هامين في المعالجات الإحصائية للنتائج ، هما الدقة **Accuracy** والأحكام **precision** وتعرف دقـة قراءة مـا بأنهـا مقدار تباعد القراءة عن القيمة الحقيقية ، كما يقدر الإحكام بتباعد قراءة المشاهدة عن متوسط كافة القراءات .

ويجب ملاحظة الفارق الكبير ما بين الدقة والإحكام ، حيث إن الدقة تقارن القيمة المأخوذة بالقيمة المقبولة ، وأما الإحكام فهو يقارن القراءة بقراءة أخري ، أخذت بنفس الظروف وبنفس الطريقة التي أخذت بها القراءة الأولي .

الدقة في القراءة غالباً ما توضع علي شكل الخطأ المطلق ورياضياً

$$E = X_i - X_t$$

حيث أن الخطأ المطلق (E) هو عبارة عن الفرق بين القيمة المشاهدة (X_i) والقيمة المقبولة (X_t).

مثـــال (5) :

في تجربة لتحديد النسبة المئوية للكلوريد في عينة ما سجلت النتائج التالية :-

المحاولة :	X_3	X_2	X_3
% للكلوريد :	24.36	24.19	24.39

فإذا علمت أن العينة تحتوي علي 24.36% كلوريداً ، فأوجد الخطأ المطلق في المتوسط الحسابي .

الحـــل :

$$\bar{X} = \frac{24.39 + 24.19 + 24.36}{3} = 24.31$$

$$E = X_i - X_t$$

$$= 24.31 - 24.36 = -0.05\ \%$$

حيث $X_i = \bar{X}$

والإشارة السالبة هنا تعني أن المتوسط الحسابي ، أو المشاهدة أقل من القيمة المقبولة ، أما إذا كانت الإشارة موجبة فهذا يعني أن القراءة أعلي من القيمة المقبولة ، ويكون الخطأ النسبي مساوياً

$$= \frac{100 \times 0.05}{24.36} = -0.2\ \% = -2$$ جزئين لكل ألف جزء (PPT)

تصنيف الأخطاء : Classification of Errors

تصنف الأخطاء الي نوعين رئيسين هما الأخطاء المحددة **Determinante Errors** والأخطاء غير المحددة **Indeterninante Errors** وتعرف الأخطاء غير المحددة علي أنها تلك الأخطاء التي لا يمكن تحديدها ، وتعريفها ، وليس لها قيمة مقاسة ، وأما الأخطاء المحددة فهي التي لها قيم محددة يمكن قياسها .

وتحتوي الأخطاء المحددة علي الأخطاء الشخصية ، مثل : الإهمال ، او عدم القدرة علي تميز الألوان ، وكذلك تحتوي علي الأخطاء الآلية والأخطاء الناتجة عن

طريقة التحليل المختارة . ويمكن تصحيح مثل هذه الأخطاء بإجراء تحاليل لعينات قياسية ، أو إجراء اختبارات المقارنة **Blank** واستخدام أحجام مختلفة من العينة .

التوزيع الطبيعي : **Normal Distribution**

لقد بينت الدراسات الإحصائية أن المنحنيات البيانية لتوزيعات كثير من الظواهر الطبيعية المختلفة ، علي مجموعة عشوائية كبيرة من النتائج تأخذ شكلاً قريباً من عمل المنحني الطبيعي ، ذي القمة الواحدة والمتماثل حول محور يمر بقمته . والصورة العامة لمعادلة المنحني الطبيعي هي :

$$y = \frac{e^{-(xi-\mu)^2/2\delta^2}}{\delta\sqrt{2\pi}}$$

وبفرض أن

$$Z = \frac{X_i - M}{\delta}$$

$$\therefore y = \frac{e^{-Z^2/2}}{\delta\sqrt{2\pi}}$$

حيث X هي قيمة المشاهدة الواحدة، M هي المتوسط الحسابي الحقيقي (x – M) هو الانحراف عن المتوسط الحسابي الحقيقي y هي تكرار قيم (x – M) و δ هي الانحراف المعياري ، ويطلق علي Z اسم القيمة المعيارية .

ومن الجدير بالذكر أن المساحة تحت هذا المنحني تساوي الوحدة (أي واحد صحيح) وهنـاك جداول معـدة لتبين المساحـة تحت هذا المنحني والمحصورة بين Z = ∞- الي Z حيث Z مقدار موجب ، أي المساحة تحت المنحني الواقعة الي يسار القيمة المعيارية X .

مثـــــال (6) :-

تم تحليل 3000 عينة ، حيث أخذت نتائج التحليل شكلاً قريباً من التوزيع الطبيعي وكان الوسط الحسابي $\bar{X}$ لهذه النتائج يساوي 170 نانوجراماً / لتر ، والإنحراف المعياري لها يساوي 5 . احسب :

1- نسبة العينات التي تزيد محتواها علي 185 نانوجراماً / لتراً .

2- عدد العينات التي يزيد محتواها عن 185 نانوجراماً / لتراً .

الحـــــل :-

(1) نحول القيم الخام الي قيم معيارية باستخدام القانون

$$Z = \frac{X - \bar{X}}{\delta}$$

فنجد أن القيمة المعيارية للتركيز 185 نانوجراماً / لتراً =

$$3 = \frac{170 - 185}{5}$$

وحيث أن نسبة المساحة تحت $Z = 3$ هي 0.9987

إذا نسبة المساحة فوق $Z = 3$ هي 1- 0.9987= 0.0013 = 0.13 %

وهذا يعني أن نسبة العينات التي يزيد علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13 %

(2) بما أن نسبة العينات التي يزيد التركيز فيها علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13 % فإن عدد العينات يساوي .

$\frac{0.13}{100} \times 3000 = 3.90$ أي يساوي تقريباً 4 عينات

إختبار Q :- Q – Test

عند إجراء تحليل ما ، قد نجد أن نتيجة من النتائج تبتعد عن بقية النتائج ، مـــن المحتمل أن تكون هذة النتيجة خاطئـــة ، ولكن كيف يمكن إهمـــال هــذه النتيجـــة أو اعتمادها ؟ ولاجراء اعتماد نتيجة من النتائج أو إهمالها نلجأ الي اختبار عرف باختبار Q (Q-Test) حيث يتم في هذا الإختبار ترتيب النتائج ترتيباً تصاعدياً وتعطي رموزاً للدلالة عليها مثل $(X_1, X_2, X_3, \ldots. X_n)$ ولاختبار أقل نتيجة نطبق العلاقة:

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

وعند اختبار أعلي نتيجة تطبق العلاقة :

$$Q = \frac{X_n \;\ldots\ldots\; - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

وتقارن القيم المتحصل عليها مع قيم مثالية معدة في جداول خاصة فإذا كانت قيمـــة Q المثالية > Q الحسابية فإن النتيجة تثبت ، أما إذا كانت النتيجة أن قيمة Q المثاليـــة < Q الحسابية فتلغي النتيجة ويتم إهمالها .

جدول : قيم Q المثالية عند مستوي الثقة 90 %

0.41	0.44	0.47	0.51	0.56	0.64	0.76	0.94	Q
10	9	8	7	6	5	4	3	N

ومن الجدير بالذكر أن اختبار Q يطبق في البداية علي أكبر قيمة وأصـــغرها ، فـــإذا حذفت إحداهما نطبق الإختبار علي القيمة التي تليها ، وهكذا .

مثـــــال (7) :

عند معايرة حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم والمعروف العيارية سجلت النتائج التالية لمعيارية الحامض

0.1014 , 01018 , 0.1015 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

اوجد أي القيم يمكن الإحتفاظ بها ، وأي القيم يمكن اهمالها .

الحـــــل :

ترتيب القيم تصاعدياً :

0.1014 , 01015 , 0.1018 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6 X_7

نطبق الاختبار علي القيمة 0.1059

$$\text{Q الحسابية} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{X_7 - X_6}{X_7 - X_1} = \frac{0.1059 - 0.1025}{0.1059 - 0.1014} = \mathbf{0.80}$$

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمةالمثالية من جدول قيم Q المثالية عند مستوي الثقة 90 %

عندما يكون عدد القراءات يساوي 7 نجد أن **Q** المثالية تساوي 0.15

∴ **Q** الحسابية > **Q** المثالية

إذا هذه القيمةأكبر من القيمة المثالية، وعليه تحذف هذه القراءة ، ونختبر القيمة التـــي تليها (القيمة 0.1025)

$$\text{Q الحسابية} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{0.1025 - 0.1021}{0.1025 - 0.1014} = \mathbf{0.36}$$

وبقارنة هذة القيمة مع القيمة المثالية من الجول (4.13) عندما يكون عدد القــراءات يساوي 6 ؛ حيث حذفت القيمةالعليا نجد أن :

Q المثالية تساوي 0.56

Q الحسابية < Q المثالية

وعلية فإت القيمة 0.1025 تثبت .

ونختبر القيمة الصغري (القيمة 0.1014)

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{0.1015 - 0.1014}{0.1025 - 0.1014} = 0.091$$

وبمقارنة هذه القيمة مع قيمة Q المثالية من الجدول (4.13)

نجد أن Q المثالية = 0.56 وعليه فإن :

Q الحسابية < Q المثالية

ولذلك فإن القراءة 0.1014 تثبت .

الارتباط Correlation

أن دراسة العلاقة بين ظاهرتين، أو متغيرين ، ومعرفة مقدار هذه العلاقة أمر هام جداً في الحياة العملية ، وعلي الأخص للباحثين والمخططين ، وتسمي العلاقة بين متغيرين بالإرتباط ، وتقاس درجة العلاقة بين متغيرين يأخذ من القيم المحصورة بيـــن (-1 ، +1) فإذا رمزنا لمعامل الارتباط بالرمز R فإن $[\, R \, \varepsilon \, (-1, +1) \,]$

ومن السهل تكوين فكرة عن العلاقة بين متغيرين بيانياً ؛ حيث يمكــن رســم الإحداثيين X و y الذين يمثلان المتغيرين ، ويسمي الشكل الناتج شكل الإنتشار ، فإذا أمكن تمثيل مجموعة النقط الممثلة للمتغيرين في هذا الشكل بخط مستقيم – حيث تكون

هذة النقط قريبة من الخط المستقيم _ كانت العلاقة (بين المتغيرين) قوية ، وإذا كانت النقط مبعثرة ، ولا يمكن تمثيلها بخط مستقيم كانت العلاقة بين المتغيرين ضعيفة .

ويكون معامل اللإرتباط موجباً إذا كان المتغير في الظاهرتين يسير في نفس الإتجاه ، وفي هذه الحالة نجد أنه إذا زادت قيمة أحد المتغيرين تزداد قيمة المتغير الثاني ، وإذا قلت قيمة أحد المتغيرين تقل قيمة المتغير الثاني ، ويقال لمثل هذا الإرتباط الطردي ، ويكون الإرتباط سالباً إذا كان التغيير في إحدي الظاهرتين يسير في اتجاه معاكس لإتجاه التغير في الظاهرة الأخري ، أي إذا زادت قيمة أحد المتغيرين قلت قيمة المتغير الثاني ، ويدعي هذا الارتباط العكسي . عند حساب قيمة معامل الارتباط ، فإذا كانت قيمته +0.9 فيعبر هذا عن علاقة قوية بين متغيرين ، ومعامل الارتباط + 0.5 يعبر عن علاقة متوسطة ، أما معامل الارتباط + 0.2 فيعبر عن علاقة ضعيفة .

ويمكن حساب قيمة معامل الارتباط بين المتغيرين **X , Y** بإستخدام العلاقة الرياضية التالية :

$$\mathbf{R} = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

مثال (8) : -

احسب معامل الارتباط بين التركيز وقيم الامتصاصية التالية :

التركيز	5	10	20	25	40	50	60	70	نانوجرام/ مل
الامتصاصية	0.03	0.07	0.09	0.11	0.18	0.21	0.23	0.28	وحدة امتصاص

الحـل :

يجب حساب الوسط الحسابي للتركيز والامتصاصية

التركيز ($\bar{X}$) = 32.78 نانوجرام / مل

الامتصاصية ($\bar{y}$) = 0.1388 وحدة امتصاص

يتم عمل الجدول التالي :-

$(y_i-\bar{y})(X_i-\bar{X})$	$(y_i-\bar{y})^2$	$(X_i-\bar{X})^2$	$y_i-\bar{y}$	$X_i-\bar{X}$	الامتصاصية (y) A.U.	التركيز ng/ml (x)
3.022	0.0118	771.7	-0.1088	-27.78	0.03	5
2.023	0.0079	518.9	-0.0888	-22.78	0.05	10
1.223	0.0047	316.1	-0.0688	-17.78	0.07	15
0.624	0.0024	163.3	-0.0488	-12.78	0.09	20
0.224	0.0008	60.5	-0.0288	-7.78	0.11	25
0.297	0.0017	52.1	-0.0412	7.22	0.18	40
1.226	0.0051	2965	-0.0712	17.22	0.21	50
2.482	0.0083	740.9	-0.0912	27.22	0.23	60
5.255	0.0199	1385.3	-0.1412	37.22	0.28	70
16.376	**0.0626**	**43053**	**0.0**	**0.0**	**1.25**	**295**

وبالتطبيق في القانون

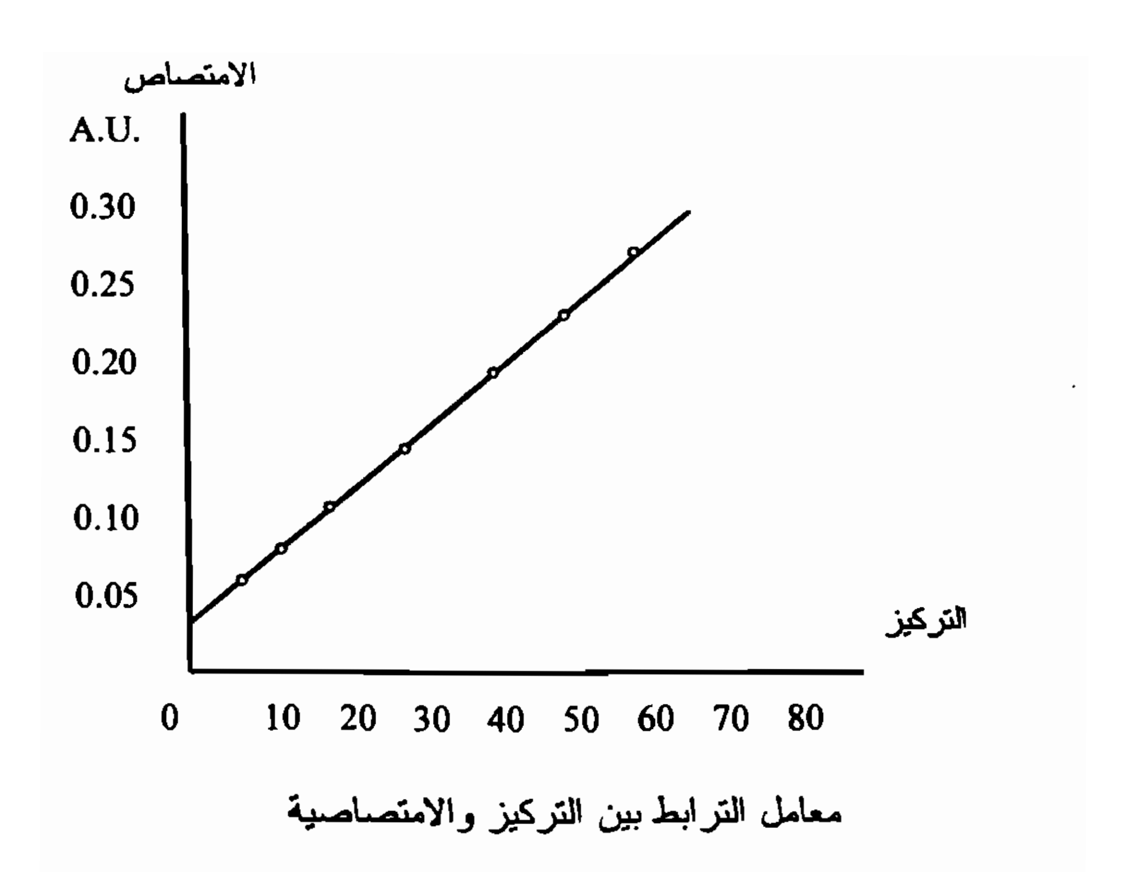
$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

نحصل علي

$$R = \frac{16.376}{\sqrt{4305.3 \times 0.0626}}$$

$$= \frac{16.376}{16.417} = 0.9975$$

وقيمة معامل الارتباط هذه تشير الي ترابط وعلاقة قوية جداً بين التركيز والامتصاصية ، وعند رسم هذه العلاقة بيانياً نلاحظ أن معظم النقاط تقع علي خط مستقيم ، كما في الشكل التالي :



معامل الترابط بين التركيز والامتصاصية

معادلة الميل   The Slope: -

يفترض معامل الارتباط بين متغيرين أن هناك علاقة بين هذين المتغيرين ، ويعني هذا أن العلاقة الجبرية بين المتغيرين يمكن أن يعبر عنها بمعادلة خطية (معادلة خط مستقيم من الدرجة الأولي) فإذا كان هناك معامل ارتباط (**R**) بين المتغيرين **Y, X** فإن العلاقة الخطية بين هذين المتغيرين تكتب علي النحو التالي :

$$Y = a \times + b$$

وتعتمد قيمة **a** علي معامل الارتباط بين المتغيـرين **Y , X** معامـل الارتبـاط بـين المتغيرين بقيمة المتغير **Y** إذا ما عرفت قيمة **X** سابقاً ،ومعامل الارتبـاط **R** بـين المتغيرين ، ويمكن حساب قيمة **a** من العلاقة :

$$a = \frac{\delta y}{\delta x} \times R$$

حيث δy الانحراف المعياري للمتغير Y ، δx الانحراف المعياري للمتغير R , X معامل الارتباط بين المتغيرين Y , X وتعطي قيمة b من العلاقة :

$$B = \bar{y} - a \ \bar{X}$$

حيث $\bar{y}$ ، $\bar{X}$ هما الوسط الحسابي لقيم المتغير Y ، ولقيم المتغير X علي الترتيب ، مع ملاحظة أن الخط المرسوم

$y = a\times + b$ يجب أن يمر بالنقطة ($\bar{y}$ ، $\bar{X}$)

مثال (9) :-

احسب الانحراف المعياري للمتغيرين (Y , X) ومعامل الارتباط وقيم b,a للنتائج التالية : -

التركيز : (X) ng/ml	10	25	40	50	60	80	100
الامتصاصية (y)	0.78	0.63	0.48	0.42	0.33	0.19	0.11

الحـــــل :-

نضع هذه القيم في الجدول التالي :

التركيز ng/ml (x)	الامتصاصية (y) A.U.	$X_i - \bar{X}$	$y_i - \bar{y}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(y_i - \bar{y})(X_i - \bar{X})$
10.0	0.11	-42.1	-0.31	1772.4	0.0961	13.05
25.0	0.19	-27.1	-0.23	734.4	0.0529	6.23
40.0	0.33	-12.1	-0.09	146.4	0.0081	1.09
50.0	0.24	-2.1	0.00	4.4	0.000	0.00
60.0	0.48	7.9	0.06	62.4	0.0036	0.47
80.0	0.63	27.9	0.21	778.4	0.0441	5.86
100.0	0.78	47.9	0.36	2294.4	0.1296	17.24
المجموع 365	2.94	0.0	0.0	5792.8	0.3344	43.94

الوسط الحسابي للتركيز ($\bar{X}$) = 52.1 نانوجراماً / لتراً

الوسط الحسابي للامتصاصية ($\bar{y}$) = 0.42 وحدة امتصاص

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum (Xi - \bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{5792.8}{6}}$$

$$= 31.07$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (yi - \bar{y})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.3344}{6}}$$

$$= 0.236$$

معامل الارتباط R :

$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

$$R = \frac{43.94}{\sqrt{5792.8 \times 0.3344}} = \frac{43.94}{44.01}$$

$$R = 0.9984$$

$$a = \frac{\delta y}{\delta x} \times R = \frac{0.236}{31.07} \times 0.9984$$

$$\therefore a = 0.0076$$

$$b = \bar{y} - a\bar{X}$$

$$= 0.42 - 0.0076 \times 52.1$$

$$= 0.42 - 0396 = 0.024$$

إذا تصبح معاملة الخط المستقيم علي النحو التالي :

$$y = a \times + b$$

$$y = 0.0076 \times + 0.024$$

" الأسئلـــــــة "

1- اذكر الأخطاء الناتجة عن طريق طبيعة طريقة التحليل .

2- اذكر الأخطاء الناتجة عن التشغيل .

3- اذكر الأخطاء الشخصية في عملية التحليل .

4- اكتب مذكرات مختصرة عن :

أ – الوسط الحسابي .

ب – الوسيط الحسابي .

ج – المنوال .

د – مقاييس التشتت .

هـ – المدي .

و – الانحراف المعياري .

ز – الانحراف المعياري .

5- إشرح عملية التوزيع الطيفي .

6- أذكر الشرح إختيار Q .

7- وضح كل مما يأتي :

أ – الإرتباط .

ب – معادلة الميل .

الباب الثالث

الذوبانية وحاصل الإذابة



الباب الثالث

الإذابة وحاصل الإذابة

Solubility and Solubility Product

تعتبر الإذابة من الأمور المهمة في التحليل الوزني حيث أنها مقياس للطبيعة الكمية لعملية الترسيب ويمكن أن تعني الزيادة في الإذابة بين كون الطريقة تصنف كمية أو غير كمية . وتعرف الإذابة بأنها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة علماً أن جميع المواد لها إذابة معينة وتعتمد الإذابة بشكل عام علي نوع المذيب ونوع المذاب .

ذوبان الأملاح الأيونية Solubility of ionic salts

تظهر المركبات الأيونية بشكل عام أكبر إذابة في المذيبات القطبية مثل الماء وتحدث عملية الإذابة لأن جزيئات المذيب القطبي تنجذب بدرجة كافية الي الأيونات وتسحبها بعيداً عن مواضعها في شبكة البلورة وإثناء هذه العملية تصبح الأيونات متذاوبة Solavated ، وبالرغم من أن الأيون الموجب والأيون السالب ممثلان بشكل أيونات ذائبة إلا أن التجاذب بين جزئي الماء وأيون المعدن ضعيف ، ولما كانت جزيئات الماء والأيونات في المحلول في حركة سريعة مستمرة فإن عدد جزيئات الماء حول أيون المعدن يميل الي التغيير ويشار الي العدد المتوسط بعدد التميؤ hydration number وفي البلورات يكون عدد جزيئات الماء ثابتاً .

ذوبان المركبات التساهمية Solubility of Covalent Compounds

يعتمد ذوبان المركبات التساهمية علي طبيعة التركيب الجزيئي للمركبات فبعض المركبات أيونية الصفة بينما يكون البعض الآخر تساهمي الصفة تماماً . ويمكن تقسيم القوي التي تمسك الجزيئات بعضها ببعض الي قوي لندن (قوي التجاذب القطبية

المستحثة) induced dipole attractions وقوي التجـاذب ثنائيـة القطبيـة Dipole - dipole forces وقوي التجـاذب بين الأيونات والجزيئات ثنائية القطبية Ion dipole forces والرابطة الهيدروجينيـة وأن لمن المهم جداً النظر الي إذابـة العامل المرسب في التحليل الوزني وخصوصاً عند استعمال عوامل مرسبة عضوية . فإذا كان العامل المرسب محدود الإذابة فإن الراسب تصحبه شوائب عند زيادة العامـل المرسب وتحتوي العديد من العوامل المرسبة العضوية علي مجموعات وظيفة قاعديـة أو حامضية بحيث تزداد إذابة هذه المركبات في الماء وفي مذيبات قطبية أخري وغالباً ما تزداد إذابة عامل مرسب مفيـد تحلـيلاً بإدخـال مجموعـة حـامض السـلفونيك sulphonic acid group في الجزيء . وهكذا وبإدراك العوامل التي تؤثر علـي الإذابة يمكن اختيار مذيب أو خليط مذيب مناسب أو يمكن تطوير العامـل المرسـب تركيبياً لزيادة الإذابة .

حاصل الإذابة : The solubility product

عند مزج محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة (تركيز كل منهما علي سبيل المثال 0.1 M) يظهر راسب كلوريد الفضة مباشرة ويكون هذا الراسـب في حالة اتزان مع أيونات الكلوريد والفضة في المحلول . يسمي هذا المحلـول بأنـه مشبع براسب كلوريد الفضة لهذا فإن

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl \quad (\text{راسب})$$

من الحقائق التجريبية انه في مثل هذا المحلول المشبع يكون حاصل ضـرب تركيـز أيونات الكلوريد ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة ويطلق علي هذة القيمة الثابتـة بأنهـا حاصل الإذابة لكلوريد الفضة . K_{sp}

$$K_{sp} = [Ag^{+}]\,[Cl^{-}]$$

وبصورة عامة ، فإن الملح شحيح الذوبان A_aB_b الذي يتأين حسب المعادلة

$$aAbB \rightleftharpoons aA^{b-} + bB^{a+}$$

راسب　　　　　　　　محلول

فإن حاصل الإذابة عند ثبوت درجة الحرارة هي :

$$K_{sp}\ aAbB = [A^{b-}]^{a} \times [B^{a+}]^{b}$$

لهذا فإن حاصل الإذابة لملح شحيح يعرف بأنه حاصل ضــرب التركيــز المــولاري للأيونات الموجودة في المحلول مرفوعاً لأس عدد الأيونات المتضــمنة فــي معادلــة الاتزان الكيميائي للمحلول المشبع .

يتضح من معادلة حاصل الإذابة بأن تركيز الأيونات في المحلول يمكن أن يتغيــر لكن حاصل ضرب تركيز هذه الأيونات يجب أن يبقي ثابتاً ما دام راسب الملح موجوداً وأن درجة الحرارة ثابتة .

تطبيقات حاصل الإذابة علي عملية الترسيب :

1- الترسيب :

يفيد حاصل الإذابة في تفاعلات الترسيب . فعندما تزيد قيمــة حاصــل ضــرب الأسس المخصصة لتركيزات أي نوعين من الأيونات في المحلول عن قيمــة حاصــل الإذابة المناظر يترسب الأيون الموجب والأيون السالب نتيجة لأتحادهما حتى يصــبح حاصل ضرب تركيز هذين النوعين من الأيونات المتبقية في المحلول (مرفوعاً الــي الأس المناسب له) مساوياً لقيمة حاصل الإذابة .

<u>فمثلاً :</u>

عندما يضاف بعض من فلوريد الصوديوم **NaF** الي محلول مشبع من فلوريد الكالسيوم CaF_2 فإن $[F^-]$ تزيد كثيراً وبذلك يزداد قيمة حاصل ضرب درجة تركيز الأيونات زيادة مؤقتة عن قيمة حاصل الإذابة . وللمحافظة علي حالة الاتزان يتحد بعض مــن Ca^{2+} مع كمية مكافئة من F^- ليتكون CaF_2 الصلب الي أن يصبح حاصل ضرب تركيزات الأيونات المتبقية في المحلول $[Ca^{2+}] \times [F^-]^2$ مساوياً مــرة أخــري

لحاصل الإذابة ويجب أن نلاحظ في هذه الحالة أن القيمة النهائية لتركيز أيون الفلوريد $[F^-]$ أكبر بكثير من ضعف قيمة $[Ca^{2+}]$ لأن فلوريد الصوديوم يساهم بكمية كبيرة من قيمة $[F^-]$ الكلية .

2- ذوبان الرواسب :

حينما يكون حاصل ضرب تركيز أي أيونين (مرفوعاً الي الأس المناسب) في محلول أقل من حاصل الإذابة المناظر ، فإن المحلول لا يكون مشبعاً وإذا أضيفت بعض من الأملاح الصلبة المناظرة الي المحلول فإن كمية أكبر من الملح تذوب . فمثلاً إذا أضيف حامض الهيدروكلوريك (مصدر الحصول علي H^+) الي محلول من هيدروكسيد المغنسيوم فإن أيون الهيدروجين H^+ يتفاعل تقريباً مع كل أيونات OH^- لتكوين الماء حيث يقل بذلك تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول . ويؤدي هذا الي ذوبان كمية أكبر من $Mg(OH)_2$ بحيث يصبح حاصل ضرب التركيزات مساوياً مرة أخري إذابة $Mg(OH)_2$.

3- منع عملية الترسيب :

لمنع عملية ترسيب ملح شحيح الذوبان فإنه يلزم إضافة قليل من مادة تساعد علي خفض تركيز أحد الأيونات بحيث لا يمكن الوصول الي قيمة حاصل الإذابة للملح شحيح الذوبان . فمثلاً لا تؤدي إضافة H_2S الي ترسيب FeS من محلول حامض قوي (HCl) يحتوي علي أيونات Fe^{2+} وذلك لأن كمية H^+ الكبيرة والناتجة من حامض الهيدروكلوريك تمنع تأين H_2S (نتيجة تأثير الأيون المشترك) وبذلك تقل من $[S^{2-}]$ الي درجة لا تسمح بالوصول الي قيمة حاصل إذابة FeS .

مثـــال 10 :

احسب حاصل الإذابة لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (الوزن الجزيئي هــو 332) إذا علمت أن ذوبانيتها هي 0.022 جم / لتر ؟

الحـــــل :

$$\text{الإذابة مول / لتر} = \frac{1000 \times 0.022}{1000 \times 332} = 7 \times 10^{-5}\ M$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{--}]$$

$$= (2 \times 7 \times 10^{-5})^2 (7 \times 10^{-5}) = 1.4 \times 10^{-12}$$

مثـــــال 11 :

تترسب الفضة في محلول بإضافة أيون الكلوريد في محلول حجمه 500 سم^3 .
ما هو تركيز أيون الكلوريد إذا لم يبق أكثر من 0.1 ملجم من الفضة غير مترسب

الحـــــل :

$$\text{تركيز الفضة (المولارية)} = \frac{\frac{1000}{1000} \times 0.1}{500 \times 107.9} = 1.9 \times 10^{-6}\ M$$

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[1.9 \times 10^{-6}][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 5.3 \times 10^{-5}\ M .$$

مثـــــال 12 :

احسب كمية الإذابة بالجم / لتر لهيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ إذا علمت أن حاصل الإذابة لـ $Pb(OH)_2$ هي 2.5×10^{-16}

الحـــــل :

$$Pb(OH)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

اعتماداً علي التفاعلات أعلاه نفرض أن الإذابة = S

$$[Pb^{2+}] = S , [OH^-] = 2S$$

$$[S][2S]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$4S^3 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$\therefore S = 3.97 \times 10^{-6} M$$

ويمكن حساب كمية الذوبان بالجم / لتر بضرب كمية الذوبان مول / لتر × الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الرصاص والذي يساوي 241.2

$$3.97 \times 10^{-6} \times 241.2 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ gm / L}$$

مثـــــال 13 :

احسب تركيز أيون الأمونيوم NH_4^+ الناتج عن NH_4Cl اللازم لمنع $Mg(OH)_2$ من الترسيب في لتر من محلول يحتوي علي 0.01 مول من الأمونيا و 0.001 مـــول مـــن Mg^{+2} مع العلـــم أن ثابت التأين للأمونيـــا 1.8×10^{-5} وحاصـــل إذابـــة $Mg(OH)_2$ يساوي 1.12×10^{-11} .

الحـــــل :

أ – لإيجـــاد أكبر قيمة من $[OH^-]$ التي يمنع وجودها في محلول ترســـيب $Mg(OH)_2$

$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.12 \times 10^{-11}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1.12\times10^{-11}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.12\times10^{-11}}{0.001}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-4}\ M$$

لا يترسب $Mg(OH)_2$ إذا لم تزد قيمـــة تركيز $[OH^-]$ عـــن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

ب – لإيجاد قيمة $[NH_4^+]$ الناتجة عن $[NH_4Cl]$ واللازمة لمنـــع تـــأين NH_3 بحيث لا تزيد قيمـــة تركيز $[OH^-]$ عن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[NH_4^+][1.1\times10^{-4}]}{[0.01]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$[NH_4^+] = 1.6 \times 10^{-3}$ M .

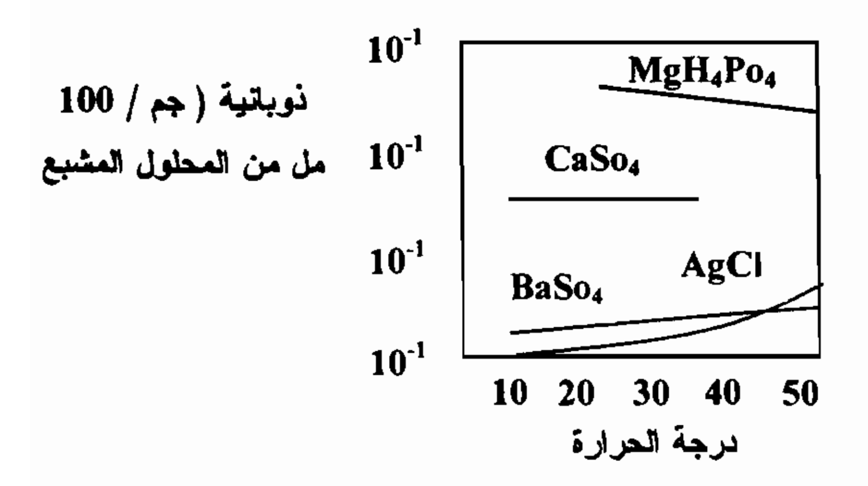
العوامل التي تؤثر علي حاصل الإذابة :-

هناك عوامل متعددة تؤثر علي قابلية إذابة الرواسب يمكن توضيحها بما يأتي :

1- درجة الحرارة :

يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة في أغلب الأحيان الي زيادة إذابـــة الأمـــلاح اللاعضوية وحاصل الإذابة . فمثلاً يذوب $PbCl_2$ $(K_{sp} = 1.6 \times 10^{-5})$ جزئياً عند

درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ، ويبين الشـــكل تأثير درجة الحرارة علي إذابة العديد من الأملاح اللاعضوية ذات الأهميـــة التحليليـــة ويمكن التنبؤ باتجاه تغيير الإذابة مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ شـــاتليه حيـــث أن زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فإن الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول يختـــل تبعاً لذلك إذا كانت حرارة المحلول ماصة (حيث تزداد الإذابة) أو طاردة (تـــنقص الإذابة) :



تغير ذوبانية العديد من الرواسب ذات الأهمية التحليلية مع درجة الحرارة

2- طبيعة الراسب :

من المعروف أن بعض المواد أكثر ذوباناً في الماء من غيرها ويعود الســـبب في هذا الاختلاف الي التباين في الطاقة البلورية لكل منهما والطاقـــة المتضـــمنة فـــي التفاعل بين المذيب وأيونات المذاب أثناء انحلال البلورات فكلما كانت محصلة الجذب بين جزيئات المذيب وأيونات المذاب أكبر من محصلة الجذب بين أيونات الملح ذاتهـــا داخل البلورة كلما كان الملح أكثر ذوباناً .

3- حجم دقائق الراسب :

تزداد الإذابة وحاصل الإذابة للراسب كلما قل نصف قطر الدقائق أو الأنوية البلورية ويمكن تمثيل العلاقة بين قابلية إذابة الدقائق الصغيرة وأنصاف أقطارها باستخدام معادلة طومسن **(Thomson equation)**

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{\sigma v}{r}$$

حيث أن **S_r , S** يمثلان قابلية الذوبان للأنوية البلورية ذات أنصاف أقطار **r** والبلورة الميكروسكوبية علي التوالي ، $v = \frac{M}{d}$ حيث تمثل **v** الحجم المولي ، **M** هو الوزن الجزيئي ، **d** = الكثافة ، **σ** = الشد السطحي للصلب ، **R** = ثابت الغاز ، **T** درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة الجانب الأيسر من المعادلة أعلاه بالشكل :

$$\ln \frac{S_r}{S} = \ln \frac{S + S_r - S}{S} = \ln\left[1 + \frac{S_r - S}{S}\right]$$

$$\approx \frac{S_r - S}{S}$$

$$\therefore \frac{S_r - S}{S} = \frac{2\sigma v}{RTr}$$

حيث $\frac{S_r - S}{S}$ تمثل الزيادة النسبية في قابلية إذابة الدقائق ذات أنصاف أقطار **r** .

يتبين من العلاقة الأخيرة انه لراسب ما وعندما تكون **σ v** ثابتة فإنه كلما قل نصف قطر الدقائق زادت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة . إضافة الي هذا فإن الزيادة النسبية في قابلية الذوبان تتأثر أيضاً بالشد السطحي للصلب فكلما كان الشد السطحي كبيراً كانت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة كبيرة وسيؤدي ذلك الي نمو الدقائق الكبيرة علي

حساب الدقائق الصغيرة وينتج راسب بلوري ذو أشكال هندسية منتظمة والعكس صحيح .

4- تأثير المذيب :

تتأثر إذابة المركبات الأيونية في المذيبات بعاملين هما قطبية المذيب وثابت العزل الكهربائي (**Dielectric Constant**) فكلما كان المذيب أكثر قطبية ازداد الجذب بينه وبين أيونات الملح وارتفعت الإذابة ولهذا فإن الماء هو مذيب جيد لكثير من الأملاح الأيونية لأن له قطبية عالية وثابت عزل كهربائي عالٍ ولكنه مذيب ضعيف للمركبات اللاقطبية في حين أن المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون تكون وسطاً جيداً لذوبان المواد اللاقطبية . وتقل قابلية ذوبان المركبات اللاعضوية عادة في الماء بإضافة المذيبات العضوية مثل الكحول والأسيتون ويمكن الاستفادة من هذه الظاهرة لفصل مادتين ذائبتين في الماء عن بعضهما . فمثلاً يمكن فصل مزيج جاف من نترات الكالسيوم ونترات السترنتيوم وذلك بمعاملتهما مع مزيج من الكحول والأيثير حيث تذوب نترات الكالسيوم تاركة نترات السترنتيوم كذلك يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم عن طريق ترسيب البوتاسيوم علي شكل K_2PtCl_5 من مزيج مكون من الماء والكحول .

5- تأثير الأيون المشترك :

تكون إذابة الراسب بصورة عامة في الماء أكثر من ذوبانيته في محلول يحتوي علي أحد أيونات الراسب فمثلاً في محلول كلوريد الفضة في الماء فإن حاصل ضرب تركيزات أيونات الفضة والكلوريد لا يمكن أن تزداد عن قيمة ثابت حاصل الإذابة 1×10^{-10} . ويكون تركيز كل أيون في الماء هو 1×10^{-5} M . لكن عند إضافة كمية كافية من نترات الفضة وذلك لجعل تركيز أيونات الفضة 1×10^{-4} M فإن تركيز أيونات الكلوريد يجب أن يقل الي قيمة 1×10^{-6} M وأن التفاعل :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\ (s)$$

يرغم علي التوجه الي اليمين من قبل الزيادة من أيونات الفضة مما يسبب ترسيب زيادة من الملح وخفض كمية الكلوريد الباقية في المحلول ويمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك من أجل الحصول علي ترسيب كامل في التحليل الوزني .

مثـــال 14 :

احسب الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم (حاصل الإذابة 4×10^{-11})

أ – في الماء .

ب – في محلول كلوريد الكالسيوم تركيزه **0.01 M**

جـ – في محلول فلوريد الصوديوم تركيزه **0.01 M**

الحـــل :

أ – في الماء .

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons \underset{S}{Ca^{2+}} + \underset{2S}{2F^-}$$

نفرض أن كمية الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم = S

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = [S][2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 2.1 \times 10^{-4}\ M$$

ب – في محلول $CaCl_2$ تركيزه **0.01 M**

إن $CaCl_2$ يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من Ca^{2+} (أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز Ca^{+2} في المحلول :

$$[Ca^{2+}] = S + 0.01$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$K_{sp} = (S + 0.01)(2S)^2$$

وبما أن 0.01 اكبر بكثير من S

$$\therefore\ S + 0.01 \approx 0.01$$

$$4 \times 10^{-11} = (0.01)(4S^2)$$

$$S = 3.1 \times 10^{-5}\ M$$

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيز 0.01 M

إن NaF يتأين كلياً في المحـــلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتـــر مـــن F^- (أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز F^- في المحلول :

$$[F^-] = 0.01 + 2S$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$4 \times 10^{-11} = [S]\ [0.01 + 2S]^2$$

وبما أن 0.01 اكبر بكثير من 2S

$$\therefore\ 2S + 0.01 \approx 0.01$$

عندئذٍ يمكن حساب S بالشكل التالي

$$4 \times 10^{-11} = [S]\,[0.01]^2$$

$$S = 4 \times 10^{-7}\ M$$

6- تأثير الأس الهيدروجيني على الذوبان :

يعتمد ذوبان أملاح الأحماض الضعيفة علي الأس الهيدروجيني للمحلول ومـــن بين الأمثلة المهمة لهذه الأملاح في الكيمياء التحليلية هي الأوكـــزالات والكبريتيـــدات والهيدروكسيدات والكاربونات والفوسفات حيث يتحد أيون الهيدرونيوم مع أيون الملـــح

السالب ليكون حامضاً ضعيفاً وتزداد إذابة الملح ، مثال علي ذلك هو راسب فلوريد الكالسيوم الذي يحتوي علي أيون الفلوريد السالب والذي يميل الي الإتحاد مع أيون الهيدرونيوم لإعطاء فلوريد الهيدروجين وتزداد إذابة فلوريد الكالسيوم مع الزيادة في الحامضية

$$CaF_2\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$2F^- + H_3^+O \rightleftharpoons 2HF + 2H_2O$$

وفي حالة المحاليل المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ الملح بالذوبان نفترض أولاً الحالة البسيطة ، ملح **MA** لحامض ضعيف **HA** حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلي :

$$MA\,(s) \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$$

نفرض أن C_a هو التركيز الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة مع الحامض **HA**

$$C_a = [A^-] + [HA]$$

وحيث أن :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \quad \therefore [HA] = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a}$$

$$C_a = [A^-] + \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a}$$

$$C_a = [A^-]\left(1 + \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a}\right) = [A^-]$$

$$\left(\frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \alpha_1$$

$$[A^-] = \alpha_1 C_a$$

يمكن تعويض القيمة الأخيرة في معادلة حاصل الإذابة K_{sp} لتعطي

$$K_{sp} = [M^+]\ [A^-] = [M^+]\ \alpha_1 C_a$$

$$Keff = [M^+]\ C_a$$

حيث أن **Keff** تمثل ثابت حاصل الإذابة المؤثر
(**effective solubility product constant**) وتتغير قيمـــة **Keff** مـــع الأس الهيدروجيني وذلك لأن **pH** تعتمد علي α_1 .

وبالنسبة لملح MA_2 فإن العلاقة تكون :

$$Keff = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = [M^+]\ Ca^2$$

ولحامض ثنائي البروتون (**diproticacid**) H_2A A^{2-} فإن التركيـــز يمكـــن أن يعطي بـــ $\alpha_2\ Ca$ حيث أن

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]\ K_{a1} + K_{a1}\ K_{a2}}$$

$$Keff = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca$$

مثـــال 15 :

احسب الإذابة المولارية لـــ CaF_2 في محلول حامض الهيـــدروكلوريك ذو دالـــة هيدروجينية تساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لفلوريد الكالسيوم هي 4×10^{-11} وإن K_a لحامض فلوريد الهيدروجين HF هو 6×10^{-4}

الحــــل :

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{6\times10^{-4}}{6\times10^{-4} + 1\times10^{-3}} = 0.38$$

$$\alpha_1^2 = 0.14$$

$$Keff = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = \frac{4\times10^{-11}}{0.14} = 2.9\times10^{-10}$$

نفرض أن S هي الإذابة المولارية للـــ CaF_2

$$[Ca^{2+}] = S$$

$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

$$Keff = [M^{2+}] C^2 F$$

$$2.9 \times 10^{-10} = [S][2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mole /L}$$

مثـــال 16 :

احسب إذابة CaC_2O_4 في محلول HCl ذي أس هيدروجيني يساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لأوكزالات الكالسيوم هي 2×10^{-9} وأن

$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$

$K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$

الحـــل :

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]\ K_{a1} + K_{a1}\ K_{a2}}$$

$$= \frac{6.5\times10^{-2} \times 6.1\times10^{-5}}{6.5\times10^{-2} \times 6.1\times10^{-5} + 6.5\times10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-3} + (10^{-3})^2}$$

$= 0.057$

وحيث أن :

$$Keff = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{2\times10^{-9}}{0.057} = 3.5\times10^{-8}$$

نفرض أن :

$Keff = [M^{2+}]\ C_{c2}\ O_4$

$3.5 \times 10^{-8} = [S]\ [S] = S^2$

$S = 1.9 \times 10^{-4}$ mole l L

يعتمد فصل كبريتيدات المعادن علي السيطرة علي الأس الهيدروجيني للمحلول حيث أن المعادن التي تكون كبريتيدات ذات إذابة قليلة (المجموعة II) تترسب باستخدام H_2S

وبوجود 0.1 M من حامض الهيدروكلوريك . ترفع الأس الهيدروجيني لترسيب معادن المجموعة (III) . يعد كبريتيد الهيدروجين H_2S حامض ثنائي البروتون ويطبــق الرمز α_2 أعلاه علي أي حالـة وحيث أن ثوابت الحـامض K_{a1} , K_{a2} قليلين 1 x $10^{-15} = K_{a2}$ و $1 \times 10^{-7} = K_{a1}$ فإن قيم K_{a1} , K_{a2} ، K_{a1} [H_3O^+] في مقام المعادلة السابقة يمكن إهمالها بالمقارنة مع قيمة $[H_3O^+]^2$ ولهذا فإن قيمة α_2 تساوي

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O+]^2}$$

إضافة الي هذا فإنه في المحاليل الحامضية القوية فــإن التركيـــز التحليلـــي لكبريتيـــد الهيدروجين يساوي تقريباً .

$$C_s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \approx [H_2S]$$

حيث أن تركيز أيون الكبريتيد $\alpha_2\, C_2$ يصبح

$$[S^{-2}] = \frac{[H_2S]\, K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O+]^2}$$

وحيث أن المحلول المشبع بكبريتيد الهيدروجين تركيزه يقارب من 0.1 M لهذا فإن

$$[S^{-2}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O+]^2}$$

وتبين المعادلة الأخيرة أن تركيز أيون الكبريتيد يتغير مع تركيز أيون الهيدروجين .

مثـــــال 17 :

شبع محلول 100 سم^3 ذو تركيز **0.1 M** من كـل مــن **Cu^{2+}** و **Mn^{+2}** و **0.20 M** من **$[H_3O^+]$**

أولاً : اثبــت أي من كبريتيد المعدن يترســب أولاً مع العلم أن **K_{sp}** للـ **CuS** هي **4×10^{-16}** وللـ **MnS** هي **1×10^{-16}**

ثانياً : ما تركيز أيون الهيدروجين الذي عنده يبدأ راسب كبريتيد المنجنيز بالترسيب .

تركيز أيون الكبريتيد اللازم حتي يكون $K_{sp} = [\ Mn^{2+}\ ]\ [\ S^{2-}\ ]$

الحـــــل :

أولاً : يمكن إيجاد تركيز أيون الكبريتيد كما يلي :

$$[\ S^{-2}\ ] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[\ H_3O^+\ ]^2} = \frac{1 \times 10^{-23}}{(\ 0.2\ )^2} = 2.5 \times 10^{-22}$$

أن قيمة **K_{sp}** لكبريتيد النحاس تزداد بشدة ولا تزداد **K_{sp}** لكبريتيد المنجنيز .

$$(\ 0.1\ )\ (\ 2.5 \times 10^{-22}\ ) = 2.5 \times 10^{-23} >> 4 \times 10^{-38}$$

$$= 2.5 \times 10^{-23} << 1 \times 10^{-16}$$

لهذا فإن **CuS** يترسب ولا يترسب **MnS**

ثانياً : لكبريتيد المنجنيز

$$[\ 0.1\ ]\ [\ S^{2-}\ ] = 1 \times 10^{-16}$$

$$[\ S^{2-}\ ] = 1 \times 10^{-15}$$

وحيث أن

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[1 \times 10^{-15}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-4} M.$$

مثـــال 18 :

احسب الأس الهيدروجيني الذي تبدأ الهيدروكسيدات الآتية بالترسيب في محلـــول يحتوي علي **0.1 M** من كل مكن الأيون الموجب مـــع العلـــم أن K_{sp} لهيدروكســيد الحديديك $Fe(OH)_3$ هو 1×10^{-36} ولهيدروكسيد المغنسيوم $Mg = (OH)_2$ هو 1×10^{-11}

الحـــل :

لهيدروكسيد الحديديك :

$$[Fe^{3+}]\ [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[0.1]\ [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3\ pOH = 35 \quad ; \quad pOH = 11.7 \quad \therefore pH = 2.3$$

لهيدروكسيد المغنسيوم :

$$[Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[0.1]\ [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2\ pOH = 10 \quad ; \quad pOH = 5 \quad \therefore pH = 9$$

7- تأثير التحلل المائي :

الأيون السالب للملح MA يتحلل مائياً كلياً كما يلي :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

يكون هذا تقريباً جيداً إذا كان HA هو حامض ضعيف جـداً وأن MA لا تـذوب بصورة جيدة (هذا يعني أن كلاً من Ka و K_{sp} قليلة) . يلاحظ انه كلما كان تركيز A^- قليلاً ، كان التحلل المائي أكثر اكتمالاً .

ويمكن وضع افتراضين يعتمدان علي قيمة K_{sp} :

أ- إذا كانت الإذابة قليلة جداً فإنه لا يتغير الأس الهيدروجيني بصورة ملحوظـة نتيجة التحلل المائي .

ب- إذا كانت الإذابة كبيرة بصورة كافية فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجـة عن الماء يمكن إهمالها .

مثـــال 19 :

احسـب الإذابة المولاريـة في المـاء (أ) CuS لـه $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$ و (ب) MnS له $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ بافتراض تفاعل التحلل المائي التالي :

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

الحـــل :

أ – وحيث أن الإذابة للـ CuS قليلة جداً فإنه يمكن إهمال OH^- الناتجة عـن التحلل المائي وبأخذ $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ فإنه

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}\ K_{a2}}$$

$$= \frac{1\times10^{-22}}{(1\times10^{-7})^2 + (1\times10^{-7})(1\times10^{-7}) + 1\times10^{-22}}$$

$$= 5 \times 10^{-9}$$

$$\mathbf{Keff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{4\times10^{-38}}{5\times10^{-9}} = 8\times10^{-30}$$

نفرض أن S = الإذابة مول / لتر

$$[\ Cu^{2+}\ ] = S\ , Cs = S$$

وحيث أن :

$$\mathbf{Keff} = [\ M^{2+}\ ]\ Cs$$

$$S^2 = 8 \times 10^{-30} \qquad\qquad S = 3 \times 10^{-15}$$

ب – وحيث أن التحلل المائي كاملاً فإنه يمكن كتابة التفاعل كما يلي

$$MnS_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + HS^- + OH^-$$

يمكن كتابة ثابت الاتزان

$$K = \frac{K_{sp}\,.K_w}{K_{a2}} = \frac{1\times10^{-16}\ \times1\times10^{-14}}{1\times10^{-15}} = 1 \times 10^{-15}$$

نفرض أن S = الإذابة مول / لتر لهذا فإن

$$[\ Mn^{2+}\ ] = S\ , [\ HS\ ] = S\ , [\ OH^-] = S$$

$$1 \times 10^{-15} = S^3$$

$$S = 1 \times 10^{-5}$$

ويمكن أن يعاني الأيون الموجب للملح تحللاً مائياً كما هو الحال في الأيونات السالبة وهذا يسبب زيادة في الإذابة أيضاً ويمكن تمثيل التحلل المائي النموذجي للحديد (III) كما يلي : -

$$Fe^{3+} + HOH \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$

$$FeOH^{2+} + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$

لقد وجد أن كثيراً من المعادن تكون جسيمات أيونية تحتوي علي أكثر من ذرة معدن كما في المثال التالي :

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$$

8- تأثيرات المعقدات :

تعتمد إذابة الأملاح الشحيحة الذوبان أيضاً علي تركيز المواد التي تكون معقدات مع الأيونات الموجبة للملح ، وبعد تأثير التحلل المائي الذي شرح سابقاً أحد الأمثلة التي فيها كاشف المعقدات هو أيون الهيدروكسيل وتعتبر كواشف المعقدات عادة جزيئات متعادلة وأيونات سالبة وتكون مشتركة أو غريبة عن الراسب . إن أحد الأمثلة الشائعة والجيدة في الكيمياء التحليلية هو تأثير الأمونيا علي إذابة هاليدات الفضة وخاصة كلوريد الفضة . يذوب كلوريد الفضة في الأمونيا ويمكن استخدام هذه الحقيقة في فصل الفضة عن الزئبق في المجموعة الأولي في التحليل الوصفي وتكون الفضة معقدين مع الأمونيا :

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \quad K_1 = 2.3 \times 10^3$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad K_2 = 6.0 \times 10^3$$

نفرض أن B_2 هو جزء الفضة بشكله الحر غير المعقد (**uncomplexed**) لهذا فإن:

$$B_2 = \frac{1}{1+K_1(NH_3)+K_1K_2(NH_3)^2} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}$$

حيث أن C_{Ag} هو التركيز التحليلي للفضة وحيث أن :

$$K_{sp} = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

$$K_{sp} = B_2\, C_{Ag^+}\ [Cl^-]$$

$$\frac{K_{sp}}{B_2} = Keff = C_{Ag^+}\ [Cl^-]$$

مثـــــال 20 :

احســـب الإذابة المولاريـــة للـــ AgCl في 0.01 M من الأمونيا (يمثـــل هـــذا التركيـــز النهائي لجزيئات الأمونيا الحرة فـــي المحلـــول) مع العلم أن لـــه K_{sp} = 1.0×10^{-10} لـــ AgCl و وثابت الإتزان K_1 = 2.3×10^3 و K_2 = 6.0×10^3 .

الحـــــل :

$$B_2 = \frac{1}{1+2.3\times10^3(10^{-2})+1.4\times10^7(10^{-2})^2} = 7.1\times10^{-4}$$

$$Keff = \frac{1.0\times10^{-10}}{7.1\times10^{-4}} = 1.4\times10^{-7}$$

نفرض أن S = الإذابة المولارية

$$S = CAg^+ = [Cl^-]$$

$Keff = CAg^{+} [Cl^{-}]$

$1.4 \times 10^{-7} = S^{2}$

$S = 3.7 \times 10^{-4}$ mole 1 L

تطبيقات المحاليل المنظمة في الفصل التحليلي
Application of Buffered solution in Analytical separations

تستخدم المحاليل المنظمة غالباً في التحليل النوعي والكمي حيث لها تأثير في فصل عناصر معينة . وإن أحد الحالات الشائعة هو تنظيم المحلول عادة بـ NH_4OH+NH_4Cl أو $CH_3COONH_4 + CH_3COOH$ وتقرب قيمة الأس الهيدروجيني الي قيمة بحيث أن حاصل إذابة هيدروكسيد العنصر (أو هيدروكسيدات مجموعة من العناصر) تزداد بصورة كبيرة بينما لا تزداد حاصلات إذابة الهيدروكسيدات الأخرى .

إن تركيب كثير من الهيدروكسيدات هو نوعاً ما متغير وربما علي الأكثر يطلق عليها أوكسيدات مائية (**hydrous oxides**) وأن حاصلات إذابتها غير معروفة بالضبط .

مثـــال 21 :

حاصل إذابـة $Mg(OH)_2$ عند درجـة حـرارة معينة هـي 3.4×10^{-11} و $Fe(OH)_3$ هي 1.1×10^{-36} . عند هذه الدرجة (أ) ما عدد جرامات Mg^{++} و Fe^{3+} تبقـي ذائبـة في 100 مل من 0.1 M من NH_4OH (ثابت التـأين = 1.75×10^{-5}) و (ب) ما عدد جرامات Mg^{2+} و Fe^{3+} تبقي ذائبة فـي 100 مل من 0.1 M من NH_4OH تحتوي علي كمية كافية من NH_4CL الذائب لجعل تركيز أيون الأمونيوم 2.0 M ؟

الحـــل :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^{+} + OH^{-}$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

نفرض أن **X** = تركيز OH^- = تركيز NH_4^+

تركيز NH_4OH غير المتفكك = $1.10 - X$

$$\frac{(X)(X)}{0.10-X} = 1.75 \times 10^{-5}$$

(حيث أن **X** قليلة جداً بالمقارنة مع 0.10)

$$\frac{(X)(X)}{0.10} \approx 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mole / L}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}][1.3 \times 10^{-3}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 4.9 \times 10^{-5} \text{ g / 100 ml}$$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}][1.3 \times 10^{-3}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1\times10^{-36}}{(1.3\times10^{-3})^3} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 2.8 \times 10^{-27}\ g / 100\ ml$$

(ب)

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(2.0)(X)}{1.10} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 8.8 \times 10^{-7}$$

$$[Mg^{2+}]\ [8.8 \times 10^{-7}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{3.4\times10^{-11}}{(8.8\times10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 106\ \ g / 100\ ml$$

$$[Fe^{3+}]\ [8.8 \times 10^{-7}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1\times10^{-36}}{(8.8\times10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 9.0 \times 10^{-16}\ \ g / 100\ ml$$

التحكم في الحامضية عند الترسيب بكبريتيد الهيدروجين

Control of Acidity at Hydrogen sulfide precipitations .

يعتبر أكثر عامل مهم يؤثر علي الفصل هو تركيز أيون الكبريتيد والذي يمكـــن السيطرة عليه عن طريق عن طريق تنظيم تركيز أيون الهيدروجين . حيـــث يمكـــن السيطرة علي تركيز أيون الكبريتيد الي درجة أن حاصلات إذابة كبريتيـــدات معينـــة تزداد بكثرة بينما حاصل إذابات كبريتيدات أخري لا تزداد ويكـــون التـــأثير الكمـــي للحامض هو علي تأين كبريتيد الهيدروجين ولقد شرحنا سابقاً حسابات تركيـــز أيـــون الكبريتيد والتي سوف تراجعها الآن .

مثـــــال 22 :

كم عدد جرامات Zn^{++} وعدد جرامات Cd^{++} التي يمكن أن يبقي ذائباً في 200 مل من محلول $HCl + H_2S$ علماً بأن تركيـــز الكبريتيـــد هـــو 1.5×10^{-23} وان حاصل إذابة $ZnS = 1.2 \times 10^{-23}$ وأن حاصل إذابة $CdS = 3.6 \times 10^{-29}$.

الحـــــل :

$$[S^{--}] = 1.5 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}][S^{--}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{1.5 \times 10^{-23}} = 0.80 \text{ mole / L}$$

$$= 0.80 \times 65 \times \frac{1}{5} = 10 \text{ g / 200 ml}$$

$$[Cd^{++}][S^{--}] = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[Cd^{++}] = \frac{3.6\times10^{-29}}{1.5\times10^{-23}} = 2.4\times10^{-6}\ mole/L$$

$$= 2.4\times10^{-6}\times 122\times\frac{1}{5} = 5.4\times10^{-5}\ g/200\ ml$$

الفصل باستخدام تكوين الأيون المعقد

Separation by Mean of complex-ion formation

يتأثر فصل أيونات معينة في الكيمياء التحليلية عن طريق استخدام الاتزان الموجود بين الأيون والمعقد ومركباته وفيما يلي الطريقتين اللتين يمكن استخدامهما :

1- عندما يضاف محلول الأمونيا المحتوي علي نترات الفضة والمسيطر علي الزيادة من الأمونيا فيه سيطرة دقيقة الي خليط من الكلوريد واليوديد ، يترسب فقط يوديد الفضة ، حيث أن معظم الفضة في المحلول هي علي شكل معقد الأمونيا $Ag(NH_3)_2^+$. وأن تركيز الفضة قليل جداً يزيد حاصل إذابة **AgCl** لكنه كبير بصورة كافية ليزيد حاصل إذابة **AgI** غير الذائبة .

2- عندما يضاف سيانيد البوتاسيوم الي محلول الأمونيا المحتوي علي أملاح النحاس والكادميوم يتكون الأيونين $Cu(CN)_3^+$, $Cd(CN)_4^+$ وعندما يمرر كبريتيد الهيدروجين في المحلول يترسب فقط كبريتيد الكادميوم وذلك لأن درجة تفكك معقد النحاس أقل كثيراً من معقد الكادميوم . ويوجد تركيز عال وكاف ليزيد حاصل إذابة **CdS** ، ولكن تركيز النحاس قليل جداً لزيادة حاصل الإذابة لـ Cu_2S .

مثـــــال 23 :

ما هو عدد جرامات بروميد الفضة (الوزن الجزيئي 188) التي سوف تذوب في لتر واحد من NH_4OH إذا كان المحلول الناتج هو **2.0 M** من الأمونيا .

الحـــــل :

$$[Ag^+]\ [Br^-] = K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3^-]_2^+} = K = 6.8 \times 10^{-8}$$

نفرض أن **x** = مولات **AgBr** الذائبة = Br^- = $[Ag(NH_3)_2^+]$

$$\frac{5.0\times 10^{-13}}{X} = [Ag^+]$$

$$\frac{(5.0\times 10^{-13}/X)(2.0)^2}{X} = 6.8 \times 10^{-8}$$

وبحل المعادلة الأخيرة

$$X = 5.4 \times 10^{-3}\ M$$

$$5.4 \times 10^{-3} \times 188 = 1.0\ g$$

مثـــــال 24 :

عومل محلول يحتــوي علــي **0.1 M** فــي Cu^+ و **0.1 M** مــن Cd^{++} مــع NH_4OH و **KCN** ، لتكوين $Cu(CN)_3$, $Cd(CN)_4$. ويحتوي المحلول

علي 0.02 M زيادة من أيونات السيانيد ، وإذا مرر غاز كبريتيد الهيدروجين لإعاقـة تركيز أيون الكبريتيد 0.0 M ، برهن فيما إذا Cu_2S أو CdS ستترسب .

الحـــل :

$$\frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[Cu(CN_3)\ ]} = 5.0 \times 10^{-28}$$

$$\frac{[Cu^+][0.020]^3}{0.10} = 5.0 \times 10^{-28}$$

لهذا فإن

$$[\,Cu^+\,] = 6.2 \times 10^{-24}$$

$$[\,Cu^+\,]^2\,[\,S^{--}\,] = (\,6.2 \times 10^{-24}\,)^2\,(\,0.01\,)$$

$$= 3.8 \times 10^{-49}$$

حاصل إذابة Cu_2S = 1.0×10^{-46} وهي قيمة أكثر من القيمة المستخرجة أعـلاه لهذا فإن Cu_2S سوف لن يترسب .

$$\frac{[Cd^{++}][CN^-]^4}{[Cd(CN_4)]} = 1.4 \times 10^{-17}$$

$$\frac{[Cd^{++}][0.020]^4}{0.10} = 1.4 \times 10^{-17}$$

لهذا فإن

$$[\,Cd^{++}\,] = 8.7 \times 10^{-12}$$

$$[\,Cd^{++}\,]^2\,[\,S^{--}\,] = (\,8.7 \times 10^{-12}\,)\,(\,0.01\,)$$

$$= 8.7 \times 10^{-14}$$

حاصل إذابة CdS هي 3.6×10^{-29} والتي هي أقل من القيمة المستخرجة أعلاه لهذا فإن CdS سوف يترسب .

الترسيب التجزيئي Fractional precipitation

عند إضافة العامل المرسب بصورة بطيئة الي محلول يحتوي علي أيونين قادرين علي تكوين رواسب مع المرسب ، مثال علي ذلك إضافة محلول نترات الفضة الي محلول يحتوي علي أيونات الكلوريد واليوديد .

إن حاصل إذابة كلوريد الفضة ويوديد الفضة هما 1.2×10^{-10} و 1.7×10^{-16} علي التوالي وهذا يعني أن

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]\,[I^-] = 1.7 \times 10^{-16}$$

ونظراً لكون يوديد الفضة أقل ذوباناً من كلوريد الفضة فإنه سوف يترسب أولاً حيث أن حاصل إذابته سوف يزداد أولاً : وسيترسب كلوريد الفضة عندما يزداد تركيز أيونات الفضة عن النسبة

$$\frac{K_{sp}\ AgCl}{[Cl^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]}$$

وبعد ذلك سوف يترسب الملحان في آن واحد . وعندما يبدأ كلوريد الفضة بالترسيب ، فإن أيونات الفضة سوف تكون في حالة إتزان في الملحين وأن

$$[Ag^{+}] = \frac{K_{sp}\ AgI}{[I^{-}]} = \frac{K_{sp}\ AgCl}{[Cl^{-}]}$$

$$\frac{[I^{-}]}{[Cl^{-}]} = \frac{K_{sp}\ AgI}{K_{sp}\ AgCl} = \frac{1.7\times10^{-14}}{1.2\times10^{-10}} = \frac{1}{7.1\times10^{5}}$$

حيث أنه عندما يكون تركيز أيون اليوديد حوالي واحد من مليون جزء من تركيز أيون الكلوريد فإن راسب كلوريد الفضة سوف يترسب فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من أيونات اليوديد والكلوريد هو 0.1 N فإن كلوريد الفضة سوف تترسب عندما يكون

$$[I^{-}] = 0.1 / 7.1 \times 10^{5} = 1.4 \times 10^{-7}\ N = 1.8 \times 10^{-5}\ g / L$$

لهذا فأنه بالإمكان الحصول علي فصل كامل للأيونات بصورة نظرية . ويكون هذا الفصل ممكناً بصورة عملية إذا كان بالإمكان تميز النقطة التي فيها يكون راسب يوديد الفضة كاملاً وهذا يمكن إجراؤه باستخدام (أ) الدلائل الامتزازية (ب) أو بطرق التسحيحات الجهدية باستخدام قطب الفضة .

أما لمزيج من البروميد واليوديد :

$$\frac{[I^{-}]}{[Br^{-}]} = \frac{K_{sp}\ AgI}{K_{sp}\ AgBr} = \frac{1.7\times10^{-16}}{3.5\times10^{-13}} = \frac{1}{2.0\times10^{3}}$$

وسوف يحدث ترسيب بروميد الفضة عندما يكون تركيز أيون البروميد في المحلول 2.0×10^{3} مرة أكثر من تركيز اليوديد . لهذا فإن الفصل لا يكون كاملاً كما هو الحال مع الكلوريد واليوديد .

أمثلـــة محلولة

مثـــــال 1 :

كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 80 جرام من محلـــول لـــه تركيز 5 % ؟

الحـــــل :

نكتب التناسب :

في 100 جرام من المحلول يوجد 5 جرام من **NaCl**

في 80 جرام من المحلول يوجد **X** جرام من **NaCl**

$$\therefore \mathbf{X} = \frac{80 \times 5}{100} = 4$$ جرام من **NaCl**

∴ يلزم 4 جرام من ملح **NaCl** نذيبها في 76 غرام من المذيب لتحضير 80 جـــرام من محلول له تركيز 5 % .

مثـــــال 2 :

احسب مولارية محلول يحتوي 5 جرام من كبريتات الصوديوم في 150 مل من هـــذا المحلول .

الحـــــل :

بتطبيق القانون :

$$\mathbf{M} = \frac{Wt}{Mol\ .Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$= \frac{5}{142} \times \frac{1000}{150} = \mathbf{0.24}$$

مثـــــال 2 :

احسب مولية محلول من حمض الكبريتيك تركيزه المئوي 62 % وكثافته 1.520 جرام / سم ^{3}

الحـــل :

المقصود بمولية المحلول هو معرفة عدد المولات من H_2SO_4 الموجود في لتر من محلول له .

من خلال الكثافة يكون 1.520 جرام ———◄ 1 سم ^{3} = 1 مل

∴ اللتر يزن 1520 جرام × 1000 سم^3 = 1000 مل

ومنه 62 g 100 g

× g 1520

∴ المولية للحمض تكون : $x = \frac{1520 \times 62}{100} = 942.4\ g$

$$M = \frac{942\ 94}{\text{الكتلة الجزية للحمض}} = \frac{1520 \times 62}{100 \times 98} = 9.6$$

مثـــال 4 :

بأية نسبة يجب مزج محلولين من H_2SO_4 تركيزهما 90 % ، 10 % وذلك للحصول علي محلول له تركيز 40 % ؟

الحـــل :

تكتب قاعدة المزج :

90%		30
	40	
10%		50

$40 - 10 = 30$

$90 - 40 = 50$

بمعني نأخذ 30 جزء وزني من المحلول ذي التركيز 90 % ثم يضاف اليها 50 جزءاً وزنياً من المحلول ذو التركيز 10 % أي أن النسبة هي :

30 : 50

3 : 5

مثـــــال 5 :

ما هما الكميتـــان الوزنيتان الواجب مزجهما من محلولين لحمض الكبريتيك تركيزهما 25 % ، 95 % وذلك للحصول علي لتر واحد من محلول له تركيز 50 % ؟

الحـــــل :

نجد أولاً نسبة الجزئين الوزنيين للمزج من المحلولين .



عندما نمزج 25 جراما من المحلول الأول مع 45 جرام من المحلول الثـــاني نحصـــل علي 70 جرام (70 = 45 + 25) فقط من محلول تركيـــزه 50 % فـــي حـــين أن السؤال ضرورة الحصول علي لتر واحد من هذا المحلول

بما أن كثافة حمض الكبريتيك 1.395 جرام / مل

∴ اللتر يكون وزنه 1395 جرام .

فلمعرفة عدد الجرامات اللازمة من المحلولين الأصليين للحصول علي هذه الكمية من المحلول ذي التركيز 50 % يجب أن نكتب التناسب التالي :

بالنسبة للمحلول ذي التركيز 95 %

نحصل من 25 جرام علي 70 جرام .

نحصل علي X جرام علي 1395 جرام .

$$x = \frac{1395 \times 25}{70} = \quad 498 \text{ grams}$$

وبالنسبة للمحلول ذي التركيز 25 %

نحصل من 45 جرام علي 70 جرام .

نحصل علي m جرام علي 1395 جرام .

$$m = \frac{1395 \times 45}{70} = 897 \text{ grams}$$

وعندما يطلب التعبير عن كميات المحاليل الأصلية بالمليلترات فإنه يجب تقسيم الكميات الوزنيه السابقة علي كثافة المحاليل

$$\frac{498}{1.834} = 271.5 \text{ ml} \quad (1)$$

$$\frac{897}{1.178} = 761.5 \text{ ml} \quad (2)$$

مثـــال 6 :

كم جرام من الماء الذي يجب أن يضاف الي 100 جرام مــن محلــول النشـــادر ذي التركيز 25 % وذلك للحصول علي محلول تركيزه 5 % .

الحـــل :

في قانون المزج وعند تخفيف المحاليل بمذيب نقي وبتطبيق قاعدة المقص . يعبر عن المذيب النقي محلول ثاني تركيزه يساوي الصفر .

```
25       5
    5
0        20
```

تضاف 5 أجزاء من الأمونيا الي 20 جزء من الماء

5 جرام نشادر ⟵ 20 جرام ماء

100 جرام نشادر ⟵ X

$$x = \frac{100 \times 20}{5} = 400 \text{ grams}$$

مثـــال 7 :

كم مل من الماء ومن حمض HCl 38 % (كثافة 1.19) يلزم لتحضير 12 لتر من محلول تركيزه 2 عياري ؟

الحـــــل :

نحسب أولاً عيارية محلول HCl

1.19 جرام في مل أي اللتر يزن 1190 جرام

∴ في 100 جرام من المحلول 38 جرام HCl

في 1190 جرام من المحلول X جرام HCl

$$x = \frac{1190 \times 38}{100} = \quad 452.2 \text{ grams}$$

إذن فعيارية محلول HCl ذو التركيز 38 % = N

$$N = \frac{1190 \times 38}{100 \times 36.47} = \quad 452.2 \text{ grams}$$

حيث أن 36.47 الوزن الجزيئي لحمض الهيدروكلوريك HCl

وبعد ذلك نعين النسب الحجمية الواجب أخذها من الماء ومحلول HCl ذي التركيـز 12.4 عياري للحصول علي المحلول ذي التركيز المطلوب وهو 2 عياري .

```
12.4       2
     2
0          10.4
```

$$\frac{V_{HCl}}{V_{H_2O}} = \frac{2}{10.4} = \frac{1\ HCl}{5.2\ H_2O}$$

مجموع النسبة 6.2

∴ لتحضير 12 لتر محلول ذو 2 عياري حمض هيدروكلوريك **HCl**

$$\text{لتر ماء} = \frac{5.2}{6.2} \times 12 = 10.1 \text{ L } H_2O$$

$$\text{لتر حمض} = \frac{1}{6.2} \times 12 = 1.9 \text{ L } HCl$$

نمزجها لنحصل علي محلول 2 عياري

مثـــال 8 :

كم مليلتر من الماء يجب أن يضاف الي 1000 مل من محلول H_2SO_4 ذات تركيـز 1.120 عياري وذلك للحصول علي محلول ذو تركيز واحد عياري ؟

الحـــل :

نستعين بقاعدة المقص :

```
1.120         1
     \      ↗
        1
     /      ↘
0             0.120
```

1 ml H_2SO_4 ⟶ 0.120 ml H_2O
1000 ml ⟶ x ml H_2O

$$x = \frac{1000 \times 0.120}{1} = 120 \text{ ml } H_2O$$

مثـــال 9 :

احسب عدد جرامات هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 200 مل من محلــول 0.092 عياري ؟

الحـــل :

الوزن المكافئ لهيدروكسيد البوتاسيوم $KOH = 56.1$

1 لتر من واحد عياري **KOH** يحتوي علي 56.1 جرام

∴ 1 ملليلتر من واحد عياري **KOH** يحتوي علي 0.0561 جرام

∴ 1 ملليلتر من **0.092** عياري **KOH** يحتوي علي 0.0561×0.092

$$x = \frac{0.092 \times 0.0561}{1} = 0.0561 \times 0.092$$

∴ **200** مل من **0.092** عياري **KOH** يحتوي علي

$$0.092 \times 0.0561 \times 200 = 1.03224 \text{ grams}$$

أو بتطبيق القانون الهام :

$$N = \frac{Wt.}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$Wt = N \times \frac{Eq.Wt}{1000} \times V$$

$$= 0.092 \times 56.1 \times \frac{200}{1000} = 1.03224 \text{ grams}$$

مثـــــال 10 :

احسب وزن حمض الكبريتيك المذاب في 5 لتر إذا علم أن 25 مل من هذا المحلــول تعادل 22.5 مل من 0.095 عياري هيدروكسيد البوتاسيوم ؟

الحــــل :

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \frac{98}{2} = 49$

∴ 1000 مل عياري من **KOH** يكافئ 49 جرام من H_2SO_4

1 مل عياري من KOH يكافئ 0.049 جرام من H_2SO_4

∴ 1 مل 0.095 عياري من KOH يكافئ 0.095×0.049 جرام من H_2SO_4

∴ 22.5 مل 0.095 عياري من KOH = $22.5 \times 0.095 \times 0.049$ H_2SO_4

= 0.1047 جرام H_2SO_4

∴ 25 مل من حمض H_2SO_4 = 0.1047 جرام H_2SO_4

∴ 5 لتر من حمض H_2SO_4 = $\frac{5000}{25} \times 0.1047$

= 20.94 جرام H_2SO_4

حل آخر :

22.5 مل 0.095 عياري KOH = 25 مل عياري H_2SO_4

∴ عيارية H_2SO_4 $\frac{22.5 \times 0.095}{25}$

∴ لتر من H_2SO_4 $\frac{49 \times 0.095 \times 22.5}{25}$

∴ 5 لتر من H_2SO_4 $\frac{5 \times 49 \times 0.095 \times 22.5}{25}$ = 20.94 جرام

مثـــال 11 :

احسب عدد الجرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 1.8909 جرام من حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$

ب) 20 مل من 0.12 عياري **NaOH**

الحـــــل :

أ) الوزن المكافئ لحمض الأكساليك = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$ = 45

∴ عدد الجرامات المكافئة في 1.8909

من حمض الأكساليك = $\frac{1.8909}{45}$ = 0.04 جرام مكافئ

ب) عدد الجرامات المكافئة لهيدروكسيد الصوديوم = 0.12 × 20 = 2.4 ملي جرام مكافئ .

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 مـــل 0.12 عيـــاري هيدروكســـيد الصـــوديوم = $\frac{2.4}{1000}$ = 0.0024 جرام مكافئ

مثـــــال 12 :

احسب عدد الميلي جرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 0.424 جرام من كربونات الصوديوم النقية .

ب) 50 مل من 0.2 عياري حمض الكبريتيك .

الحـــــل :

أ) جرام مكافئ من Na_2CO_3 = $\frac{106}{2}$ = 53 جرام

∴ عدد الجرامات المكافئة في 0.424 جرام = $\frac{0.424}{53}$ = 0.008 جرام

∴ عدد الجرامات المكافئة = 0.008 × 1000 = **8** ملي جرام مكافئ .

ب) عدد الملي جرامات المكافئة في 50 مل من 0.2 عياري H_2SO_4 = 0.2 × 50 = 10 ملي جرام مكافئ .

مثـــــال 13 :

احسب عيارية محلول $CaCl_2$ إذا كانت نسبته المئوية بالوزن 40 % وكانت كثافتـــه 1.396 جرام / مل ؟

الحـــــل :

عدد جرامات $CaCl_2$ في 100 جرام من المحلول = 40 جرام

الوزن المكافئ لـــ $CaCl_2$ = $\frac{110.99}{2}$ = 55.5

∴ عدد الجرامات المكافئة من $CaCl_2$ في 100 جرام من المحلول

= $\frac{40}{55.5}$ = 0.72 جرام مكافئ

∴ حجم 100 جرام من $CaCl_2$ = $\frac{100}{1.396}$ = 71.63 مل

∴ عيارية المحلول $CaCl_2$ = $\frac{\text{عدد جراماته المكافئة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

= $\frac{0.72}{0.07163}$ = 10.05 عياري

مثـــــال 14 :

احسب حجم 2 عياري حمض النتريك الذي يلزم لتحضير 3 لتر ، 0.1 عياري حمض النتريك ؟

الحـــــل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$2 \times V_1 = 0.1 \times 3000$$

$$V_1 = \frac{0.1 \times 3000}{2} = 150$$ مل

مثـــــال 15 :

إذا كانت الكثافة النوعية لمحلول 20 % من حمض **HCl** تساوي 1.098 جرام / مل فاحسب الحجم المطلوب من هذا المحلول لتحضير 5 لتر 0.1 عياري .

الحـــــل :

عدد جرامات HCl في 100 جرام محلول = 20 جرام

الوزن المكافئ HCl = 36.46

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 جرام HCl = $\frac{20}{36.46}$ = 0.548 جرام مكافئ

حجم 100 جرام من المحلول = $\frac{100}{1.098}$ = 91.08 مل

∴ عيارية 20 % HCl = $\frac{0.548 \text{ جرام مكافئ}}{0.0918 \text{ لتر}}$ = 5.97 عياري

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$5.97 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$

$$V_1 = \frac{0.1 \times 5000}{5.97} = 83.7 \text{ مل}$$

" الأسئلـــة "

1- احسب النسبة المئوية لحمض الأكزاليك $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ إذا علم أن 25.6 مل من 0.09 عياري KOH تلزم لمعايرة 0.15 جرام من الحمض .

2- كم ملليلتر من 0.2 عياري برمنجنات البوتاسيوم تلزم لمعادلة 20.3 مل من 0.1 عياري حمض الكبريتيك ؟

3- احسب حجم 1 عياري حمض HCl الذي يكافئ 23.8 مل 0.2 عياري حمـض الـ HCl ؟

4- كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 400 جرام من محلول له تركيـز 15 % ؟

5- كم جرام من الصودا الكاوية التجارية الحاويـة علـي 97 % NaOH يلـزم لتحضير 1500 جرام من محلول NaOH ذو التركيز 10 % ؟

6- أضيف 3 لتر من الماء الي 100 جرام من حمض الخليك ذي التركيـز 80 % احسب النسبة المئوية للمحلول الناتج ؟

7- كم جرام من الماء يلزم لإذابة 12 جرام من NaCl وذلك للحصول علي محلول له تركيز 5 % ؟

8- كم ملي جرام من أيونات Na^+ يوجد في 10 مل من محلول NaCl ذي التركيز 0.2 عياري ؟

9- احسب النسبة المئوية وموللية محلول من H_3PO_4 تركيزه 1.9 عياري وكثافتـه 1.031 ؟

10- كم لتر من محلول تركيزه 2 عياري يمكن أن يحضر من 100 مل من محلول H_2SO_4 96 % ؟

11- كم كيلو جرام من محلولي النشادر تركيزهما 5 % ، 25% يلزم لتحضـير 4 كيلو جرام من محلول له تركيز 20 % ؟

12- كم ملليلتر من محلولين تركيزهما 10 % ، 90 % من حمض النتريـك يلـزم لتحضير 150 مل من محلول له تركيز 16 % ؟

13- كم لتر ماء يجب أن يضاف الي كيلو جرام واحد من محلول النشادر ذي التركيز 10 % وذلك للحصول علي محلول له تركيز 2.5 % ؟

14- كم جرام من محلول حمض الخليك ذي التركيز 50 % يجب أن يضاف الي 250 مل من الماء للحصول علي محلول حمض تركيزه 12 % ؟

15- كم مل من الماء ومن حمض الكبريتيك تركيزه 60% يلزم لتحضير لتر واحد من محلول له تركيزه 10 % ؟

16- كم مل من الماء ومن محلول H_2SO_4 ذي التركيز 12 عياري يلزم لتحضير 500 مل من محلول هذا الحمض تركيزه 20 % ؟

17- احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم يحتوي علي 4 جرام من **NaOH** في 250 مل من المحلول ؟

18- أجريت معايرة لمحلول حمض الكبريتيك وذلك بإضافة مزيد من محلول كلوريد الباريوم الي 20 مل من حمض الكبريتيك بعد الغسيل والترشيح والحرق وجد أن وزن كبريتات الباريوم = 1953 جرام فكم تبلغ عيارية حمض الكبريتيك ؟

19- أذيب 1.537 جرام من فثالات البوتاسيوم الحامضية $KH.C_8H_4O_4$ (وزنها المكافئ 204.22) في الماء وبمعايرتها وجد أنها تكافئ 42.78 مل من محلول 0.1042 عياري لهيدروكسيد الصوديوم احسب نسبة نقاوة هذه العينة .

20- ما هو عدد الجرامات من كبريتات الصوديوم الموجودة في 50 % مل من محلول عياريته تساوي 0.3 وما هو عدد المليلترات ؟

21- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم معطي تركيزه علي هيئة 5.6 جرام / 250 مل من المحلول . احسب العيارية والمولارية ؟

22- عبوة من حمض الهيدروكلوريك مكتوب عليها تركيز الحمض يساوي 36.5 % كيف يمكن تحضير حجم قدرة 5 لتر من الحمض بحيث تكون عياريته = 0.1 .

23- حضر محلول كربونات الصوديوم بحيث يحتوي المل علي 79.5 ملي جرام احسب عيارية المحلول . وما هو حجم حمض الكبريتيك 0.1 عياري الذي يكافئ 10 مل من محلول هذا الملح ؟

الباب الرابع

أساسيات التحليل الحجمى

الباب الرابع

" أساسيات التحليل الحجمي "

Principles of Volumetric Analysis

التحليل الحجمي بالمعايرة : Titrimetric

المعايرة عملية سريعة تعتمد أساساً علي قياس حجم المحلول القياسي المستخدم أو تحديده . ومن معرفة هذا الحجم أو تحديده وحجم المحلول القياسي المستعمل بالضبط وتركيزه يصبح بالإمكان حساب وزن المادة أو النموذج بمساعدة القوانين الكيميائية . تتم عملية المعايرة بأن يضاف أحد المحولين من أنبوب مدرج يسمي السحاحة إلي دورق صغير يحتوي علي حجم معين ومقاس بدقة باستعمال الماصة **Pipette** من محلول المادة الأخرى وتستمر هذه الإضافة – المعايرة **titration** – حتى إتمام التفاعل بينهما .

شروط عملية التحليل الحجمي :

1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة **Stoichiometry or Equivalent proportion** دون أن يكون هناك تفاعل جانبي بين الدليل والمادة المجهولة .

2- يجب أن يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعكسه فأن عملية المعايرة ستستهلك وقتاً طويلاً . وما من شك فأن معظم التفاعلات الأيونية تحقق هذا الشرط .

3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة – تغيير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول – أو أن يتوفر دليل يظهر هذه النقطة إظهاراً متميزاً نتيجة تغير لونه .

4- أن يستمر التفاعل إلي نهايته .

الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي : -

أولاً : الأدوات: السحاحات **Burettes** والماصات **Pipettes** على اختلاف أحجامها ، ودوارق القياس **Measuring or Volumrtric flasks** واسطوانات القياس المدرجة **Measuring cylinders** فضلاً عن عديد من الأدوات الأخرى اللازمة لإجراء التحليل الحجمي والوزني .

ثانياً : الأدلة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

ثالثاً : المواد الكيميائية تكون عالية النقاوة وتتصف بمميزات تؤهلها للاستخدام في تحضير المحاليل القياسية .

المحاليل القياسية : Standard solutions

تعرف بأنها محاليل يحتوي الحجم المعين منها علي وزن معين من المادة المذابة . وهكذا تكون هذه المحاليل ذات درجة تركيز معلومة ودقيقة بالضبط وتحضر المحاليل ذات التراكيز الثابتة كما يلي :

- بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تكون علي درجة عالية من النقاوة والثبات ، وتسمي بالمادة القياسية الأولية **Primary standard substance** في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط .

شروط المادة القياسية الأولية : -

1- ذات تركيب معروف ، ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (99 %) أو مكن السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي ينبغي أن لا تتجاوز 0.2 % كما يسهل تجفيفها (**110 – 120 C °**) وحفظها في حالة نقية . ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية

2- أن تكون المادة غير متميعة Non hydroscopic كما يجـب أن لا تكـون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .

3- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الـوزن فـي حـدود الإهمال .

4- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها .

5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطـة التكافؤ وأن يتم بسرعة .

6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها . منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجـاد نقطـة انتهـاء التفاعل .

7- يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية .

المواد القياسية في التحليل الحجمي :

1- تفاعلات التعادل :-

كاربونـات الصـوديوم Na_2CO_3 ، والبـوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ، وفثالات البوتاسيوم الحامضية $C_8H_5O_4K$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ، يوديدات البوتاسيوم الحامضية $KHIO_3$ ، حامض السكسنيك $H_2C_4H_4O_4$ ، حامض البنزويـك C_6H_5COOH ، حـامض الفورميـك CH_2O_2 ، حامض الأوكزاليك $H_2C_2O_4$

2- تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، برومـات البوتاسـيوم $KBrO_3$ ، أيودات البوتاسيوم KIO_3 ، أيودات البوتاسيوم الحامضية $KHIO_3$ ، اليود ، أوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$

3- تفاعلات الترسيب :-

الفضة Ag ، نترات الفضة $AgNo_3$ ، نترات الزئبقيك $HgNO_3$ ، كلوريـد البوتاسيوم KCl .

الحســابات :- Calculation

تقدر كتلة المادة عادة بالوحدات المترية مثل الكيلوجــرام (Kg) والجــرام (g) ، الميلجــرام (mg) ، والمــايكروجرام (µg) ، والنــانوجرام (ng) أو البيكوجرام (Pg) والعلاقة بين هذه الوحدات هي :

(جم = 10^3 ملجم = 10^6 مايكروجرام = 10^9 نانوجرام = 10^{12} بيكوجرام)

غير أننا لأغراض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبــر عـن العلاقات الوزنية أو نسب الإتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة أعداد صــحيحة صغيرة . لهذا السبب تستعمل كل من المولارية Molarity والعيارية Normality بوصفها وحدات للتركيز في الحسابات الحجميــة . باســتخدام المكافئــات والأوزان المكافئة Equivalent weights ، بدلاً من المولات وأوزان الصيغة Formula weights .

الوزن المكافئ : Equivalent weight

1- الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل :

Equivalent weight in neutralization reactions

يمكن تمثيل تعادل الحامض مع القاعدة أو القاعدة مع الحامض بالمعادلة التالية :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

ويمكن تعريف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات التعادل بأنه وزن المادة التي تنتج أو تتفاعل أو تكافئ كيميائياً بروتوناً واحداً (H^+) في ذلك التفاعل .

الوزن المكافئ للحامض :

هو وزن الحامض الذي ينتج جراماً ذرياً واحداً من أيون الهيدروجين (بروتون واحد) كما في الأمثلة التالية :

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ الوزن المكافئ $= HCl$

$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$ $HBr =$ // //

$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$ $HNO_3 =$ // //

$HCLO_4^- \longrightarrow H^+ + CLO_4^-$ $HCLO_4 =$ // //

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO + H^+$ $CH_3COOH =$ // //

$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$ $\frac{H_2SO_4^{--}}{2} =$ // //

$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + S_2O_4^{--}$ $\frac{H_2C_2O_4^{--}}{2} =$ // //

إن الوزن المكافئ لحامض أحادي القاعدية مثل حامض CH_3COOH ، HCl ، HBr ، HNO_3 ، $HClO_4$ يكون وزنه الجزيئي نفسه ، بحيث أن كل جزيئة من هذه الأحماض ينتج بروتوناً واحداً (H^+) في تفاعل التعادل ، ويكون الوزن المكافئ لحامض ثنائي القاعدية مثل حامض الكبريتيك أو حامض الأكساليك نصف وزنه الجزيئي . كما أن الوزن المكافئ لحامض ثلاثي القاعدية يساوي ثلث وزنه الجزيئي .

الوزن المكافئ للقاعدة :

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه الوزن الذي ينتج جرام – أيون من الهيدروكسيد (OH) . وبالرغم من أن هذا التعريف واف للقواعد مثل NaOH ، KOH ، $Ca(OH)_2$ ، $Ba(OH)$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$ ...... الخ

كم في جدول الوزن المكافئ للأحماض والقواعد .

الوزن المكافئ للأحماض والقواعد

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
• الأحماض :		
الوزن الجزيئي للمادة	HCl	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
الوزن الجزيئي	HI	$HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$
الوزن الجزيئي	HNO_3	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$
الوزن الجزيئي	$HClO_4$	$HClO_4^- \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$
الوزن الجزيئي	CH_3COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO + H^+$
الوزن الجزيئي / 2	H_2SO_4	$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{-2}$
الوزن الجزيئي / 2	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + S_2O_4^-$
الوزن الجزيئي	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$
الوزن الجزيئي / 2	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_4^{2-}$
الوزن الجزيئي / 3	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$
• القواعد :		
الوزن الجزيئي	$NaOH$	$Na^+OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O + Na^+$
الوزن الجزيئي	KOH	$K^+ OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O + K^+$
الوزن الجزيئي / 2	$Ba(OH)_2$	$Ba^{2+} (OH^-)_2 + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O + Ba^{2+}$
الوزن الجزيئي / 3	$Al(OH)_3$	$Al^{3+} (OH^-)_3 + 3H^+ \longrightarrow 3H_2O + Al^{3+}$
الوزن الجزيئي / 6	Fe_2O_3	$Fe_2O_3 + 6H^+ \longrightarrow 3H_2O + 2Fe^{3+}$

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية :

هو الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد كما مبين في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح الحامضية :

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتوناً واحد أو يحرر مادة ما تتحد مع بروتون واحد كما واضح في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية والحامضية

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
* الأملاح القاعدية :		
الوزن الجزيئي	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + H^+Cl^- \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$
الوزن الجزيئي / 2	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 2H^+Cl^- \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$
الوزن الجزيئي / 2	$Na_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7 + 2H^+Cl^- + 5H_2O \longrightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3$
الوزن الجزيئي	KCN	$HCN + H^+Cl^- \longrightarrow HCN + KCL$
* الأملاح الحامضية :		
الوزن الجزيئي	$KHSO_4$	$KHSO_4 \rightleftharpoons H^+ + K^+ + SO_4^{-2}$
الوزن الجزيئي	$KHC_8H_4O_3$	$KHC_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + K^+C_8H_4O_4^{-2}$
الوزن الجزيئي	$KH(IO_3)_2$	$KH(IO_3)_2 \rightleftharpoons H^+ + K^+ + 2IO_3^-$

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل بأنه الوزن الذي يكتسب أو يحرر الكتروناً واحداً أو الذي يعاني تغيراً بعدد التأكسد **Oxidation number** مقداره واحد .

ويمكن حساب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل كما يلي :

1- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي التغير الكلي في عدد التأكسد الحادث في عملية التأكسد – الاختزال .

2- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة في أثناء تفاعل مول واحد من المادة .

تكون قيمة الوزن المكافئ المعامل المؤكسد أو المختزل غير ثابتة وتعتمد علي نوعية التفاعل الحاصل كما هو مبين في الأمثلة الآتية :

2- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات :

إن الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً جراماً ذرياً واحداً من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ ،،،، أما الوزن المكافئ للملح في تفاعل الترسيب فهو الوزن الجزيئي الجرامي لذلك الملح مقسوماً علي تكافؤ الأيون المتفاعل كما هو واضح في الجدول التالي :

الجدول (3) الوزن المكافئ للمواد في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
وزن الجزيئي	$AgNO_3$	$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$
الوزن الجزيئي	KCl	$K^+Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl + K^+$
الوزن الجزيئي	KBr	$K^+Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr + K^+$
الوزن الجزيئي	KI	$K^+I^- + Ag^+ \rightarrow AgI + K^+$
الوزن الجزيئي	KSCN	$K^+SCN^- + Ag^+NO_3^- \rightleftharpoons AgSCN + K^+ + NO_3^-$
الوزن الذري / 2	Co	$Co^{2+} + 4C_5H_5N + 2SCN^- \rightarrow [Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$
الوزن الذري / 2	Ni	$Ni^{2+} + 4C_5H_5N + 2SCN^- \rightarrow [Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$
الوزن الجزيئي / 2	$HgCl_2$	$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$
الوزن الجزيئي / 2	$HgBr_2$	$Hg^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons HgBr_2$
الوزن الجزيئي / 2	Ni	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستخدمة في التحليل والحسابات الكيميائية المتعلقة بالتحليل الحجمي .

Methods Expressing Analytical Concentration and Volumetric Analysis

• يمكن التعبير عن تراكيز المحاليل كما يلي :

1- العيارية : Normality

ويرمز إليها بالحرف (N) وتعرف بأنها عدد المكافئات الجرامية **Number of gram equivalent** من المذاب في لتر من المحلول ، وهذا يعني أن المحلول العياري لمادة ما هو اللتر الواحد من المحلول يحتوي علي وزن مكافئ واحد منها . فالمحلول العياري لهيدروكسيد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه علي 40 جم من **NaOH** .

وتستعمل العلاقات الرياضية الآتية في الحسابات :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$$

N= عدد المكافئات الجرامية / لتر .

$$= \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} \text{ / لتر}$$

أو أن وزن المذاب / لتر = العيارية × الوزن المكافئ

مثـــــال (1)

ما عدد المكافئات الجرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله علي 98 جم منه ؟

الحــــل :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \frac{98}{49}$$

= 2 مكافئ جرامي

مثـــــال (2)

ما عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله علـــي **37.4** جم من غاز **HCl** ؟

الحــــل :

$$N = \frac{\text{وزن المادة المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = \frac{37.4}{36.5}$$

= 1.024 جرام مكافئ / لتر

مثـــــال (3)

ما عيارية محلول حجمه **500** مل من **NaOH** يحتوي علي **20** جم من القاعدة ؟

الحــــل :

$$N = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} \text{ / لتر } = \frac{2 \times 20}{40} = 1 \text{ عياري}$$

مثـــــال (4)

ما عيارية محلول يحتوي علي عدد 3 من المكافئات الجرامية لمادة ما في اللتر الواحد منه ؟

الحــــل :

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد الألتار حجم المذيب}} = \frac{3}{1}$$

= 3 جرام مكافئ / لتر

مثـــــال (5)

ما عدد جرامات نترات الفضة اللازمة لتحضير 50 سم ^{3} من محلولها الـــذي درجـــة تركيزه **N** 0.125 ؟

الحــــل :

$$N = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{100}{\text{الحجم}}$$

$$\text{الوزن} = \frac{N \times \text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم}}{1000} = \frac{500 \times 169.9 \times 0.125}{1000}$$

= 10.62 جرام

وعموماً يمكن حساب العيارية كما يلي :

$$N = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000 \text{ سم}^2}{\text{حجم المحلول بالسم}^2}$$

ومن تعريف العيارية نستنتج أن أي حجم من أي محلول يكافئ كيميائياً نفس الحجم من أي محلول يتفاعل معه مادامت قوتا المحلول العياريتان متساويتين . لأن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة كيميائياً . فعندما يتعادل V_1 مل من محلول ما عياريته N_1 مع V_2 مل من محلول آخر عياريته N_2 فإن عدد المكافئات الجرامية أو المللجرامية المذابة في كل من الحجمين متساوي وتكون :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

2 – المولارية : Molarity (M)

تعرف مولارية المحلول بأنها عدد الأوزان الجزيئية الجرامية **moles** من المادة المذابة في لتر واحد . ويسمي المحلول بالمولاري **Molar solution** إذا كان اللتر الواحد منه محتوياً علي وزن جزيئي جرامي واحد من المادة

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} \text{ / لتر}$$

ومن الممكن حساب المولارية باستعمال العلاقة :

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$M = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} \times \frac{1000}{V}$$

مثـــــال (6)

ما عدد الجرامات من نترات الفضة اللازمة لتحضير **500** مل من محلولها الذي درجة تركيزه **0.125 M** ؟

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{100}{V}$$

$$W = \frac{V \times M.wt \times M}{1000}$$

$$W = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000}$$

W = 10.62 جرام

3- التركيز المئوي الوزني :

- ويكون علي نوعين :

1- عدد جرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلول ما 10 % فذلك يعني أن المحلول يتكون من 10 جم من المذاب لكل 90 جم من المذيب ، أو أن :

$$\% = \frac{W}{W_1 + w} \times 100$$

حيث W وزن المذاب و W_1 وزن المذيب

2- عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذاب .

4- التركيز المولالي : Molality

ويعرف التركيز المولالي أنه عدد مولات المذاب في 1000 جم من المذيب .

مثـــال (7)

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الناتج من إذابة 4 جم منها في 2 لتر من الماء ؟ علماً بأنه كثافة الماء في درجة حرارة 20^o م هي 1 جم / سم^3 .

الحـــل :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{1000 \text{ جم من المذيب}}$$

$$0.05 = \frac{1000}{2000} \times 0.1 =$$

5- التركيز بالكسر المولي : Mole Fraction

وهو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب إلي مولات المحلول كله (أي المذاب والمذيب) ولما كانت خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فإن طريقة التعبير بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية . فلو فرضنا بأن W_1 يمثل عدد مولات المذاب و W_2 يمثل عدد مولات المذيب في محلول معين فإن الكسور المولية للمذاب والمذيب يعبر عنها مما يأتي :

الكسر المولي للمذاب = $\frac{W_1}{W_1 + W_2}$

الكسر المولي للمذيب = $\frac{W_2}{W_1 + W_2}$

إن مجموع الكسر المولي للمذاب والكسر المولي للمذيب يجب أن يساوي واحداً صحيحاً .

6- نسبة الوزن إلي الحجم : W / V

من الممكن التعبير عن التراكيز بنسبة وزن المادة إلي حجم معين من المحلول مثل جم / لتر أو ملجم / لتر . وهناك نسبة أخري يكثر استعمالها وهي نسبة الأجزاء إلي المليون أو البليون منها أي ppm أو ppb .

إن جزءاً بالمليون مساو إلي مليجرام واحد من المذاب في لتر من المحلول أو المذيب المائي وجزء واحد من بليون يساوي ميكروملجرام من المذاب في لتر من المذيب المائي .

7- النسبة الوزنية W/W أو النسبة الحجمية V/V :

من الممكن التعبير عن تراكيز المحاليل بنسبة أوزان المذاب إلي المذيب أو بالنسبة بين حجميهما إذا كانت المحاليل سائلة . وتؤخذ نسبة الأوزان **W/W** بالقياس لما تحتويه **100** جم من المحلول المذيب من وزن بالجرامات لما تحتويها من المادة المذابة . في حين تمثل نسبة الحجوم بعدد المليمترات من السائل المذاب في **100** مل من المحلول المذيب . ولأن النسبة المئوية هي جزء من مئة فإن هذه النسب يعبر عنها بما يأتي :

أ - $\% \, W/W = \dfrac{\text{وزن المادة المذابة بالجرامات}}{\text{وزن المادة المذيبة بالجرامات}} \times 100$

ب - $\% \, V/V = \dfrac{\text{حجم السائل المذاب بالمليمترات}}{\text{حجم المحلول بالمليمترات}} \times 100$

مثـــال (8)

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة **50** مل من الكحول المثيلي إلي **200** مل من الماء . مع الإفتراض بأن هذه الحجوم قابلة لإضافة ؟

الحـــل :

حجم المحلول الناتج = **200 + 50 = 250** مل

$$\% \, V/V = \frac{50}{250} \times 100 = 20 \, \%$$

مثـــــال (9) :

احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة **5** جم من نترات الفضة في **100** مــل من الماء مفترضاً أن كثافة الماء تساوي **1** جم ؟

الحـــــل :

وزن المذيب = الحجم × الكثافة

= **100 × 1 = 100** جم

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

= **100 + 50**

= **105**

$$\% \ W/W = \frac{5}{105} \times 100$$

= **4.76 %**

مثـــــال (10) :

احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_2$ الذي عيارته **0.3**

الحـــــل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح = $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئي الجرامي ، لذا فإن $N = nM$

$$M = \frac{0.3}{6} = 0.5$$

مثـــــال (11) :

احسب عيارية محلول $Fe(NO_3)_3$ الذي مولارية المحلول **0.2** .

الحـــــل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح يساوي ⅓ وزنه الجزيئي ، لذا فإن $N = nM$

$$N = 0.2 \times 3$$
$$= 0.6$$

مثـــــال (12) :

احسب عيارية محلول بشكل محلول حامض الكبريتيك 20 % منه ، علمــاً بأنـــه كثافته تساوي **1.14**

الحـــــل :

$$V = \frac{w}{D}$$

$$V = \frac{100}{1.14} = 87.7$$

ويجب أن نحسب الآن عدد الجرامات **X** من H_2SO_4 في لتر واحد من المحلول الذي يحتوي 20 % من H_2SO_4

$$X = \frac{100 \times 20}{87.7} = 228 \text{ جم}$$

$$N = \frac{\text{وزن المذاب / لتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$= \frac{228}{49} = 4.65$$

$$M = \frac{N}{2} = \frac{4.65}{2} = 2.32 \text{ M}$$

وبالإمكان الاستفادة من الجدول الآتي لإجراء التراكيز وحسابها وتحويلاتها من طريقة لأخرى .

بفرض أن : D = كثافة المحلول ، W = الوزن ، V = الحجم

الوحدة	الرمز	التعريف	العلاقة الرياضية
المولارية	M	عدد مولات المذاب لكل لتر من المحلول	$M = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{لتر من المحلول}}$
العيارية	N	عدد مكافئات المذاب لكل لتر من المحلول	$N = \frac{\text{مكافئات المذاب}}{\text{لتر من المحلول}}$
الفورمالية	F	عدد أوزان الصيغة الجرامية للمذاب لكل لتر من المحلول	$F = \frac{\text{أوزان الصيغة الجرامية}}{\text{لتر من المحلول}}$
المولالية	m	عدد مولات المذاب لكل كيلوجرام من المذيب	$m = \frac{\text{مولات المذاب}}{\text{كيلوجرام من المذيب}}$
الكسر المولاري	X	نسبة مولات المذاب إلي العدد الكلي لمولات المذاب + المذيب	$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$
النسبة المئوية بالوزن	Wt.	نسبة وزن المذاب إلي الوزن الكلي للمذيب + المذيب مضروباً في مئة	$Wt_2 = \frac{W_2}{W_2 + W_1} \times 100$
النسبة المئوية بالحجم	V	نسبة حجم المذاب إلي الحجم الكلي للمذاب + المذيب اللازم للوصول إلي الحجم النهائي	$V_2 = \frac{V_2}{V_2 + V_1} \times 100$
جزء لكل ألف جزء	ppt	lppt = 1 جم من المذاب لكل لتر من المحلول	$ppt = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^3$
جزء لكل مليون جزء	ppm	lppt = 1 ملجم من المذاب لكل لتر من المحلول	$ppm = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$
جزء لكل بليون جزء	ppb	lppt = 1 ميكروجرام من المذاب لكل لتر من المحلول	$ppb = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^9$

تحضير المحاليل القياسية التقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions :

- في الجدول التالي خواص عدد من المواد النموذجية :

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العيارية التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللازم لتحضير لتر من محلول IN
حامض الخليك الثلجي	CH_3COOH	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO_3	1.42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	1.69	85	15	تعتمد علي الـ PH في نقطة النهاية	
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	1.85	98	18.3	36.6	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH_4OH	0.90	28	15	15	67

ونوضح الخطوات الآتية لإتباعها طريقة عمل تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي والنسبة المئوية للمكون :

1- نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي في 1000 وذلك للحصول علي عدد جرامات المحلول في كل لتر . ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون فتحول النسبة إلي كسر عشري وبربط هاتين العمليتين وباستعمال حامض **HCl** المركز بوصفه مثالاً نحصل تقريباً علي **1000** مل × **1.23** × **0.37** = **445** جم **HCl** م لتر **HCl** مركز (إذ أن **1.2** هي الوزن النوعي **0.37** هي النسبة المئوية لـ **HCl** محلولة إلي كسر عشري)

2- نقسم وزن المادة في كل لتر علي الوزن المكافئ لها للحصول علي العيارية التقريبية لـ HCl نقسم الـ 445 علي وزنه المكافئ 36.5 = 12.2 عياري

3- نطبق معادلة التخفيف $N_1V_1 = N_2V_2$ وذلك بالتعويض عن العيارية المحسوبة والحجم المراد تحضيره من المحلول الجديد (لتر) للحصول علي حجم المحلول المركز الذي يجب أخذه وتخفيفه إلي لتر

$$12.2\ N \times V_1 = 1 \times 1000$$

$V_1 = \frac{1000}{12.2} = 82$ مل من محلول الحامض المركز . يجب أخذه وتخفيفه إلي 1000 مل بالماء المقطر للحصول علي محلول HCl عياريته 1N تقريباً .

تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة المستخدمة :

Reactions and Indicators used in Volumetric Analysis

1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization Methods

المقصود بالتعادل تكوين ملح وماء في نهاية التفاعل . وتشمل هذه الطريقة التحليلات الحجمية كافة المعتمدة علي أساس تعادل القواعد المنفردة أو الناتجة من التحليل المائي للأملاح المتكونة من تفاعلات أحماض ضعيفة قواعد قوية مع أحماض قياسية وهو ما نسميه بالطريقة الحامضية **Acidimetry** ، وكذلك تشمل معادلة الأحماض المنفردة أو المتكونة من التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل قواعد ضعيفة وأحماض قوية مع قواعد قياسية وهو ما يسمي بالطريقة القلوية **Alkalimetry** وهكذا فإن هذه التفاعلات في الأصل تعني إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل وهو ما يعبر عنه أو ينطبق عليه التفاعل العام :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

وفي حالة التعادل وعند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها الدليل يكون pH المحلـول مساويا 7 . أما في غير هذه الحالة فإن زيادة تركيز OH^- في المحلول تعني أن pH المحلول > 7 في حين زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول < 7 .

إن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيـث الأسـاس علـي طبيعة وتركيز محاليل المواد المتفاعلة . فحين يسمح محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل الآتي :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب : Precipitation Reaction Methods

هي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها علي إتمام ترسيب المادة . وفـي أغلـب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد علي أنواعه علي الأيونات المتفاعلة التـي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم .

$$AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons AgCl + KNO_3$$

وقد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم . إذ يذوب سيانيد الفضة في وفر من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيومي .

$$KCN + AgNO_3 \rightleftharpoons AgCN + KNO_3$$

$$AgCN + KCN \rightleftharpoons KAg\,(CN)_2$$

وفي جميع هذه التفاعلات لا تعاني الأيونات المتحدة لتكوين الرواسب من أي تغيير في تكافؤاتها . ولأن نترات الفضة تستعمل مرسباً في أهم عمليات الترسيب فـي التحليـل الحجمي ، لذلك سميت هـذه باسـم عمليـات التحليـل الفضـي Argentimetric processes ومن أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها علي صورة هاليـدات

الفضة ، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع محاليـــل الهاليـــدات المعينـــة بوجود الدليل المناسب .

ويمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين :

أ- الطرق المباشرة : Direct methods

وهي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة – المعـــاير **titrant** إلي المحلول المجهول لحين الوصول إلي نقطة إنهـــاء التفاعـــل . وتشـــمل الطرق المعروفة الآتية :

1- طريقة موهر : Mohr's method

ويكثر استعمالها لمعايرة أيوني الكلوريد والبروميد بمحلول قياسي من نترات الفضة واستعمال كرومات البوتاسيوم كدليل . ويستند في استعمال هذا الدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل علي تكوين راسب آخر ذي لون يتميز من لون الراسب الأصلي . كما يجب أن يراعي في استعمال الدليل حموضة الوسط الذي يتم فيـــه التفاعـــل ويفضل أن تكون قيمة **pH** المحلول بين **7 – 10** .

2- طريقة فاجان : Fajan's method

وهي طريقة معـــايرة مباشـــرة تعتمـــد علـــي إضـــافة دلائـــل الامتـــزاز **Adsorption Indicators** ، تعطي لوناً مميزاً لسطح الراسب ، ويشير اختفاء لونه أو ظهوره إلي نقطة انتهاء التفاعل . ومن الدلائل المستعملة في طريقة فاجان ، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلورسين **flaorescein** .

ب- الطرق غير المباشرة : Indirect methods

وهي الطرق التي تعتمد علي تكوين المعقدات الملونة وتشمل طريقة واحـــدة هي طريقة فولهارد **Volhard's method** التي يستعمل فيها محلـــول ثايوســـيانات البوتاسيوم ، أو الأمونيوم القياسي في معايرة أيون الفضة باستعمال ملح حديديك فـــي

وسط حامضي قوي منها لتحلل مركبات الحديديك المستعملة بوصفها دليلاً في عملية المعايرة هذه ؛ لأنه يكون لوناً أحمر مع أي من الثايوسيانات .

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightleftharpoons AgSCN + NH_4NO_3$$

$$6NH_4SCN + Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Fe(SCN)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

وتستعمل نفس المحاليل القياسية من نترات الفضة والثايوسيانات في تقدير البروميد واليوديد والسيانيد والفضة .

وتتم الطريقة غير المباشرة هذه لتعيين الهاليدات بإضافة زيادة عن الحجم المطلوب من محلول نترات الفضة القياسي ومن ثم تستخدم (المعايرة العكسية **Back titration**) مع محلول الثايوسيانات القياسي لتعيين كمية الزيادة من محلول نترات الفضة المضافة .

3- طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات :

Complex methods based on complex formation Reaction

يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية علي زوج واحد من الالكترونات المنفردة الأيونات . كجزيئات الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد القابلة لتكون رابطة بين الجزيئات أو الأيونات والأيونات الفلزية المستقبلة لهذه الالكترونات مكونة معقدات تناسقية . تكون فيها نسب الأيونات المترابطة متفاوتة اعتماداً علي الارتباط التناسقي الذي تحكمه الأعداد الثابتة من الروابط التناسقية . واستناداً لهذه النسب يمكن تقدير عدد كبير من أيونات الفلزات بمعايرتها مع كاشف تعاضدي لتكوين معقدات تعضدية أو مخلبية **Chelates** قابلة للذوبان في الماء وتنشأ من تفاعلات أيونات الفلزات والكاشف الذي قد يحتوي علي مجموعتين واهبتين أو أكثر فيسمي ثنائي الترابط **bidenate** أو ثلاثي الترابط **tridenate** .

ومن الكواشف الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي لتكوين المعقدات المخلبيـة التي أحدثت تطوراً سريعاً إضافة إلي دقة النتائج العملية ما يأتي :

أ- الإيثلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك الذي يرمز له **EDTA** .

$$\begin{matrix} HOOC-H_2C \\ HOOC-H_2C \end{matrix} \Big\rangle N-CH_2-CH_2-N \Big\langle \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

ب- نتريلو ثلاثي حامض الخليك **Nitrilotriacetic acid** ويرمز له بـــ **NTA** أو **NITA** .

$$H-N^{+} \left\langle \begin{matrix} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{matrix} \right.$$

4- <u>طرق التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال :</u>

<u>Oxidimetry and Reductimeetry :</u>

إن التفاعلات في هذا التحليل تختلف عن غيرها بكونها دوماً مصحوبة بتغير فـــي التكافؤ أي : بانتقال الالكترونات إذ تكون المواد المتفاعلة مانحة للالكترونات فتســمي بالعامل المختزل **Reducing Agent** - تفقد الكتروناتها – أو المكتسبة للالكترونات فتسمي بالعامل المؤكسد **Oxidizing Agent** وبناء علي ذلك فيجب أن يتضمن كـــل من تفاعلات التأكسد – الاختزال نصفي تفاعل **Half Reaction** أحدهما تفقـد فيـه الالكترونات من المادة ، وهو ما يسمي بعملية التأكسد ، والتفاعل النصفي الثاني هـــو الذي تكتسب فيه المادة الالكترونات وهو ما يسمي بعملية الاختزال . كمـــا أن نســبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلي الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الالكترونات المكتسبة إلي عدد الالكترونات المفقودة لهذه المواد .

ويمكن أن يمثل لذلك باختزال كلوريد الحديديك بواسطة كلوريد القصديروز بما يأتي :

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

فنجد أن أيون الحديديك قد اكتسب الكترونات ولذا تم اختزاله . أما أيون القصديروز فقد إلكترونين ، وبذلك تمت أكسدته إلي أيون القصديريك . وبمراعاة النسب فإنه يلزمنا أيونان من أيونات الحديديك لأكسدة أيون واحد من أيونات القصديروز .

ومع أن تفاعل العوامل المؤكسدة القوية والعوامل المختزلة القوية تفاعلات تامة وصالحة للتحليل الحجمي فإن قسماً من تفاعلات التأكسد – الاختزال لا تصلح للتحليل الحجمي بإعتبارها تفاعلات عكسية غير تامة وهو ما يحدث عند تفاعل عامل مؤكسد ضعيف مع عامل مختزل ضعيف .

وتشمل أهم هذه التفاعلات ما يأتي :

1- تفاعلات برمنجنات البوتاسيوم :

يستعمل محلولها في التحليل الحجمي بوصفه عاملاً مؤكسداً الا أن نسبة الأوكسجين الفعال الذي ينطلق منها يعتمد علي الوسط الذي يتم فيه التفاعل ففي كما يلي :

أ- الوسط الحامضي :-

تتفاعل البرمنجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف علي حسب ما يعبر عنه نصف التفاعل بما يأتي :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4HO$$

ويظهر في هذا التفاعل عدد تأكسد المنجنيز في أثناء التفاعل بأن الوزن المكافئ للبرمنجنات يساوي 1 / 5 صيغتها الجزيئية وهذه هي أكثر الحالات استخداماً في التحليل الحجمي .

ب- في الوسط القاعدي الضعيف :-

مثل كاربونات الصوديوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يأتي :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

والوزن المكافئ الجرامي هنا يساوي 3/1 الوزن الجزيئي الجرامي .

إن برمنجنات البوتاسيوم وتتميز بكون محلولها عاملاً مؤكسداً قوياً غير أنها ليست جيدة بوصفها مادة أولية للتحليل إذ يصعب تجهيزها نقية خالية من MnO_2 ، وتتأثر بالشوائب العضوية وغيرها مما يتصل بها من الماء أو الآنية بسبب قوة أكسدتها فتختزل إلي MnO_2 الذي ينشط بدوره للعمل بوصفه وسيطاً لانحلال البرمنجنات في المحلول انحلالا ذاتياً ، ولذلك وجب مراعاة النظافة القصوي في الآنية المستخدمة لحفظ المحاليل القياسية . ولا يتطلب استخدامها في المعايرة استعمال أي دليل للاهتداء إلي نقطة انتهاء التفاعل إذ يختفي لون محلول البرمنجنات عند زيادته تدريجياً من السحاحة علي محلول العامل المختزل في الوسط ودرجة الحرارة المناسبين .

2- تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم : $K_2Cr_2O_7$

تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة ومحاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل . كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك مادام المخلوط بارداً لا يتعدى قوة الحامض 2 عياري وعندها تكون محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معاونة بإذابة عينات من هذه المعادن في **HCl** ويختزل الحديديك فيها إلـي حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز .

ويتم الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند إضافته محلول العامل المختزل في وسط حامضي الكبريتيك والهيدروكلوريك . تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي وتجمع لون كبريتات أو كلوريد الكروميك المائل

للخضرة في الخليط . وبمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليطاً من هذين اللونين . وفي مثل هذا التحول يصعب إيجاد نقطة انتهاء التفاعل بـــلا اســـتخدام الدليل المناسب للاهتداء إليها بأحدي الطريقتين :

أ- استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) بوصفها دلائل داخلية مثل ثنائي فنيل آمين **Diphenylamine** أو فنيل أنيلين **Phenyl aniline** إذ نحصل علي لون ارجواني أو بنفسجي قاتم مائل للزرقة ثابت عند الرج .

ب- استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديـــديكي $K_3Fe(N)_6$ بوصــــفه دلـــيلاً خارجياً يتفاعل مع محلول الحديد الحديدوزي إذ يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديدوز .

$$2K_3Fe(N)_6 + 3FeSO_4 \longrightarrow Fe_3Fe(N)_6 + 3K_2SO_4$$

3- التفاعلات المشتملة علي اليود : **Iodomitry**

تعرف عملية تقدير العوامل المختزلة القوية والضعيفة عند معايرتها مع محلـــول قياسي لليود باسم القياس اليودي أو القياس باليود **Iodimetry**- أما تقدير العوامـــل المؤكسدة فيتضمن إضافة مقدار كاف من يوديد البوتاسيوم أو الصوديوم علي مقـــدار معين من محلول العامل المؤكسد فتزيد كمية اليوديد المضافة عما يلزم لتمام اختـــزال العامل المؤكسد كما في المعادلة :

$$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightleftharpoons I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

ويقاس اليود المنفصل مذاباً في الزائد من اليوديد بمحول قياسي لعامـــل مختـــزل مناسب من بين العوامل المختزلة كثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$. ومن العوامل المؤكسدة التي يجري تقديرها بهذه الطريقة :

1- كبريتات النحاسيك $CuSO_4$

2- كلورات البوتاسيوم $KClO_3$

3- ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Or_2O_7$

4- برمنكانات البوتاسيوم $KMnO_4$

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها :

1- أوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$

2- حامض الأوكزاليك $(COOH)_2 . 2H_2O$

3- كبريتات الحديدوز $FeSO_4$

4- كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$

5- ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$

6- مركبات القصديروز Sn^{2+} .

ويستعمل محلول النشاء الذائب **Soluble starch** بوصفه دليلاً داخلياً عن نقطة انتهاء التفاعل عند معايرة محلول اليود بمحلول مختزل ويضاف إليه من السحاحة فيزول لون النشاء الأزرق الناتج من تفاعله مع اليود شيئاً فشيئاً بإضافة المحلول المختزل حتى تمام المعايرة . أو يستخدم بدلاً من النشاء رابع كلوريد الكربون الذي يذيب اليود مكوناً محلولاً بنفسجياً واضحاً ولو بوجود نسب ضئيلة جداً منه .

وفي عملية المعايرة باستخدام CCl_4 يوضع محلول اليود مع ما يكفي من يوديد البوتاسيوم في دورق محكم السد ويضاف إليه **5 – 10** مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الإناء طبقة بنفسجية محملة باليود . ثم تبدأ المعايرة بإضافة محلول المادة المختزلة من السحاحة مع الرج فيختفي لون الطبقة العضوية تدريجياً حتى إذا ما خف اللون كثيراً تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة فقطرة مع سد الدورق ورج المخلوط عقب كل إضافة حتى تكفي قطرة تزيل من الدليل في قاع المخلوط دلالة علي تمام التفاعل .

الكشف عن نقاط التكافؤ : Detection of Equivalence Points

تعرف نقطة تكافؤ المعايرة أنها النقطة التي يضاف فيها حجم من محلول المعايرة علي حجم معين من محلول المادة التي يراد معايرتها بشرط أن يحتوي حجم محلـــول المعايرة علي كمية منه تكافئ كيميائياً المادة المراد معايرتها أي : أنها النقطـــة التـــي يكون فيها :

عدد المللیمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المللیمكافئات للمادة المراد معايرتها :

$$meq_{titrand} = meq_{titrant}$$

ويتطلب اكتشاف نقطة التكافؤ حدوث تبدل فيزيائي ملحوظ بصـــورة جيـدة يشـــعرنا بالوصول إلي هذه النقطة أو قريباً جداً منها . وعامة فإن هذا التبدل الفيزيائي هو تبدل حاد في لون مادة – صبغة تعرف بالدليل **Indicator** تضاف إلـــي محلـــول المـــادة المراد معايرتها بكمية قليلة قبل بدء المعايرة في إثنائه أو قبل نهايته بقليل ومن الواضح أن الدليل يجب أن ينتقي بعناية بشرط أن يعطي تبدلاً حاداً في اللون عند نقطة التكـــافؤ أو قريباً جداً منها فيكون الخطأ مهملاً أو صغيراً جداً بقدر الإمكان . وتسمي النقطـــة بنقطة الانتهاء **End point** .

ويسمي أي فرق بين الحجم المطلوب للوصول إلي نقطة التكافؤ والحجم المطلـــوب للوصول إلي نقطة الانتهاء (أي حدوث تبدل اللون) بالخطأ العياري أو خطـــأ نقطـــة الانتهاء . وكلما كان هذا الفرق صغيراً جداً أي : كلما كان الخطأ صغيراً جداً كلما كان الدليل المستعمل أفضل .

وهناك الكثير من المعيارات يستخدم بدلاً من الدليل العياني اللوني جهاز يقوم بقياس أو اكتشاف عدد من التغييرات الفيزيائية التي تدل علي نقطـــة التكـــافؤ . ومـــن هـــذه الصفات العزق في الجهد بين قطبين مغموسين في المحلـــول والتوصـــيلة الكهربائيـــة

للمحلول ومعامل الانكسار أو درجة الحرارة وكمية امتصاص الضوء المار خلال المحلول ...... وغيرها من الخواص الكهربائية والضوئية والفيزيائية الأخرى .

ولابد أن يكون الدليل المختار قادراً علي أن يعاني تبدلاً عكسياً بما يسمح إجراء المعايرة بأي من المتفاعلين ، ونعني : عند جعل أي منها محلولاً للمعايرة .

ويمكن الكشف عن نقطة التكافؤ لكل نوع من التفاعل الكيميائي الذي يحدث في إثنائه المعايرة يمكن الكشف عنها بعدة طرق وأحياناً بعدة أنواع مختلفة من تفاعلات الدلائل . وسنوضحها باختصار فيما يأتي :

أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية :-

مع أن عملية الترسيب تستعمل لأغراض الفصل والتحليل الكمي الوزني فأنه توجد طرق حجمية كثيرة تعتمد علي التفاعلات الترسيبية . ولتقدير نقطة انتهاء التفاعل تستعمل عدة أنواع من الدلائل في المعايرات الترسيبية منها :

أ- تكوين راسب ملون :

يمكن تمثيل ذلك بطريقة " مور " لتقدير الكلوريد **Mohr's Method** حيث تجري المعايرة في محيط متعادل مع استعمال دليل ملون نموذجي - كرومات البوتاسيوم يسحح محلول الكلوريد الذي أضيفت إليه بضع قطرات من أيونات الكرومات بواسطة محلول نترات الفضة $AgNO_3$. ويمثل تفاعل المعايرة بما يأتي :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl_{(s)} \qquad .... (1)$$

أما المركبان اللذان يترسبان منهما كلوريد الفضة وكرومات الفضة ..... الذي حاصل إذابته 1.7×10^{-12} مثال ذلك معايرة محلولين تركيز كل منهما **0.1 N** لكلوريد الصوديوم ونترات الفضة بوجود ملليمترات قليلة من محلول كرومات

البوتاسيوم المخفف ولأن كلوريد الفضة هو الأقل ذوباناً – حاصل الإذابة 1.2×10^{-10} إلي جانب ذلك فإن تركيز أيون الكلوريد في البداية يكون عاليا . فإن كلوريد الفضـــة سيترسب أولاً .

وتفاعل الدليل مع كمية قليلة زائدة من أيون الفضة وأيون الكرومات كما في التفاعل :

$$2Ag^{+} + CrO_4^{-} \longrightarrow Ag_2CrO_{4(s)} \qquad .... \quad (2)$$

سيؤدي إلي ظهور راسب أحمر من كرومات الفضة يدل علي الوصـــول إلـــي نقطـــة الانتهاء واجتيازها بقليل . وعند بدء ترسيب كرومات الفضة يكون مركباً الكلوريد في (1) والكرومات في (2) في حالة اتزان كما يأتي :

$$[Ag^{+}]\,[Cl^{-}] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[\,Ag^{+}\,]\,[\,CrO_4^{-}\,] = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[\,Ag^{+}\,] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{[\,Cl^{-}\,]} = \frac{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}}{[\,CrO_4^{-}\,]}$$

$$\frac{Cl^{-}}{CrO_4^{-}} = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

وعند نقطة التعادل $[Cl^{-}] = \sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}} = 1.1 \times 10^{-5}$

ولكي ترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لابد أن يساوي

$$[CrO_4^-] = 2 \quad \frac{Cl^-}{9.2\times10^{-5}} = 2 \quad \frac{1.1\times10^{-5}}{9.2\times10^{-5}} = 1.4\times10^{-2}$$

وعملية المعايرة يجب أن تتم في محلول متعادل أو ضعيف القاعدية المحلول يتـراوح بين 6 – 10 يعمل دليل التفاعل – الكرومات في هذا المحيط فقط ؛ لأن pH المحلول إن كان أقل من 6 فإن تركيز أيون الهيدروجين يكون عاليا لدرجة تكفي لاختزال تركيز أيونات الكرومات حسب المعايرة التالية :

$$2\ CrO_4^- + 2H \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

أي أن أيون الفضة لا يترسب حتي لا يكون راسباً مع أيون ثنائي الكرومات . وبهـذا يتسبب اختزال تركيز أيون الكرومات في زيادة خطأ نقطة النهاية وفي وسط لــه pH قيمتها 10 أو أكثر يتفاعل أيون الفضة كما يلي :

$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Ag(OH)_3 \qquad Ag_2O_{(s)} + H_2O$$

إن تكون راسب $Ag(OH)$ الأسود يميل إلي اختفاء اللون الأحمر لراسب Ag_2CrO_4 فضلاً عن أنه يسحب Ag^+ من محلول المعايرة مما يسبب خطأ بيناً في حجم محلــول المعايرة الحقيقي المطلوب للتفاعل مع الكلوريد . كما أن وجود أي أيون يتفاعــل مــع Ag^+ سوف يتداخل . ولذا يجب أن تكون هذه الأيونات غير موجودة فــي المحلــول المراد معايرته ومن هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته . ومن هذه الأيونات S^{2-}, SCN^-, I^-, Br^-, $Fe(CN)_6^{3-}$

1- دليل المعقد الملون :

يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقــة فولهــارد **Volhard** إذ تعاير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز مــن ثيوسيانات البوتاسيوم **KSCN** أو ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN وفي هذه الحالــة يستعمل أيون الحديديك دليلاً ويكون تفاعل المعايرة هو الآتي :

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN_{(S)}$$

وتفاعل الدليل

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow FeSCN^{2+}$$

ولقد وجد أن أيون معقد $FeSCN^{2+}$ يكون أحمر اللون أو برتقاليا في المحاليل المخففة . ويضمن نجاح هذا التفاعل فقط في محلول له pH منخفضة فأن كان تركيـــز أيـــون الهيدروجين أقل من 1×10^{-3} مول فإن أيون الحديديك Fe^{3+} ســيتفاعل مــع المــاء ويترسب علي شكل هيدروكسيد الحديديك كما بالمعادلة التالية :

$$2\,Fe^{-3} + X\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3\ (H_{2O})_y + 6H^+$$

ويمكن منع هذا التفاعل وذلك بأن يكون المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلي 3 أو أقل . وباستعمال حامض النتريك يجب الانتباه إلي عدم إضافة كمية كبيـــرة منــه لأن SCN^- سيتأكسد إلي كبريت ونواتج أخري .

2- الدلائل الامتزازية

هذه الدلائل تتميز بكونها مركبات عضوية ذات جزيئات معقدة تعاني تبدلاً فـــي لونها بوصفها نتيجة تغير بنائي طفيف يحدث عندما تمتص هذه الجزيئات علي ســطح الراسب ذي الدقائق الغروية . ولأن الدلائل هي أحماض أو قواعد ضعيفة تتأين لتعطي إما أيونات دليل سالبة وأيون الهيدروجين أو أيونات دليل موجبة وأيونات الهيدروكسيل ، فان أيونات الدليل تنفر من الدقائق الغروية للراسب إذا كانت تحمل نفــس شــحنتها وتنجذب إليها وتمتز علي سطحها إذا كانت لها شحنة معاكسة .

وهذه الدلائل إما أن تكون أصباغاً حامضية مثــل دليــل ثنــائي كلورفلوريســين Dichloroflouroescein التي تستعمل دليل إمتزاز في معــايرة أيـــون الكلوريــد بواسطة نترات الفضة وتسمي الطريقة معايرة فاجان **Fajan's titration** وتســمي الدلائل من هذا النوع بالدلائل الامتزازية أو الأدمصاصية . ودليل ثنائي كلورفلوريسين

حامض ضعيف يعطي في المحلول لوناً أصفر _ مخضراً هو لـــون أيونـــات ثنـــائي كلورفلورسين وأيونات الهيدروجين فإذا ما مثلنا الحامض _ ثنائي كلورفلوريســـين – الضعيف بـــ HDf فإن تفككه يكون كما بالمعادلة التالية :

$$HDf \longrightarrow H^+ + Df^- \quad \text{أصفر مخضر}$$

عند معايرة بعض الأيونات السالبة مثل Cl^- بأيون موجب مثـــل Ag^+ فـــإن دقـــائق الراسب المتكون AgCl التي تكون ذات حجوم غروية تمتز بقوة من المحلول . فعنـــد بدء المعايرة تكون أيونات الكلوريد هي الغالبة في المحلول الراســـب المتكـــون ، لأن أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولـــذلك تمتز أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من ايونـــات الفضـــة ، ولذلك تمتز أيونات الكلوريد بقوة علي سطح الراسب من بين جميـــع الأيونـــات فـــي المحلول وهذا يجعل دقائق AgCl ذات شحنة سالبة تنفر من أيونات Df^- الســـالبة . وبعد أن يجتاز التفاعل نقطة التكافؤ بقليل جداً فإن أيونات الفضة Ag^+ عند ذلك تكون هي الغالبة في المحلول ولذلك فإنها تمتز علي سطح الراسب معطية له شحنه موجبة ، ولذا فإن أيونات Df^- السالبة الصفراء – المخضرة اللون ستنجذب إلي الراسب وتمتز علي سطحه ، لأن قوي الجذب كبيرة لدرجة تسبب تشويهاً قليلاً في Df^- فيبدوا لونها أحـــمر وردياً . ويدل هـــذا التبدل في اللـــون علي الوصـــول إلـــي نقطـــة التكـــافؤ واجتيازها قليلاً .

ولكي ينجح الدليل الامتزازي في أداء عمله فإن من الأفضـــل أن تبقـــي دقـــائق الراسب في الحالة الغروية لأطول مدة ممكنة . وتزاد مادة غروية مثل الديكسترين إلي المحلول المـــراد معايرته ليساعد علي تقليـــل معدل نمو البلورات وتكتلها إلي أن يكمل المعايرة . وهذه الدلائل الامتزازية ممتازة لتعاير كميات صغيرة من أيونات العناصـــر بشرط أن تكون تراكيز الأيونات المتداخلة صغيرة جداً . أما عنـــد معـــايرة الكميـــات الكبيرة من الأيونات فإنه يصعب رؤية نقطة النهاية .

3- مقياس فرق الجهد : Potentiometer

عند وجود أقطاب ملائمة يستعمل جهاز فرق الجهد للكشف عن نقطة التكافؤ وبأخطاء نقطة نهاية من الممكن تجاوزها وإهمالها . ويستعمل الجهاز في تعيين نقطة التكافؤ عملياً لكل التفاعلات العيارية (التعادل - الأكسدة والاختزال) ، فضلاً عن بعض العيارية الترسيبية . ويستعمل الجهاز في العيارية الترسيبية في حالة معايرة محلول يحتوي علي الكلوريد مثلاً مع قياس نترات الفضة وذلك بربط مقياس فرق الجهد إلي قطب الفضة **Silver electrode** وقطب زجاجي مرجع **glass reference electrode** ثم الأقطاب في محلول الكلوريد ويقرأ فرق الجهد بين القطبين ثم تبدأ بإضافة أجزاء من محلول $AgNO_3$ وتقرأ الفولتية وحجم المحلول المضاف في كل مرة بعد الإضافة إلي أن تنتهي العيارية . ترسم قيم الفولتيه مقابل الحجم المضاف في كل مرة وتستخرج النقطة ذات الميل الأعظم **greater slope** علي المنحني فتكون هي نقطة التكافؤ .

وهناك طرق قليلة الاستعمال عملياً ومنها : طرق التعكير التي يتخذ ظهور التعكير فيها أحياناً دليلاً لانتهاء التفاعل كما في معايرة السيانيد مع محاليل الفضة إذ يتكون المعقد غير الذائب لمركب سيانيد الفضة الفضي $Ag[Ag(CN)_2]$. فضلاً عن طريقة توقف الراسب وطريقة النقطة الواضحة .

حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية :

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور والتقليل منه سلفاً إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من **AgCl** و Ag_2CrO_4 وتركيز أيون الكرومات CrO_4^- - الدليل - وحجم المحلول النهائي عند نقطة الانتهاء . ولحساب الخطأ مثلاً للمعايرة التي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية **100** مل واستعمل فيه **1** مل من محلول K_2CrO_4 % بوصفه دليلاً أي : أن تركيز أيون الكرومات يساوي **0.0026** وتركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي **0.1** عياري .

نقوم بالخطوات التالية :

1- نحسب أولاً [Ag^+] المطلوب لإشباع 100 مل من المحلول بوجود Ag_2CrO_4 ، علماً بأن :

$$2.6 \times 10^{-3} = [CrO_4] \quad ، \quad 3.4 \times 10^{-12} = K_{sp}$$

$$K_{spAg2CrO4} = [Ag^+][CrO_4] = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$3.4 \times 10^{-12} = (2.6 \times 10^{-3})[Ag^+]^2$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2.6 \times 10^{-3}} = 3.62 \times 10^{-5}$$ مول / لتر

3- ويمكن حساب [Cl^-] اللازم لإشباع المحلول بـ AgCl الذي له K_{sp} = 1.82×10^{-10} علماً بأن قيمة [Ag^+] لإشباع المحلول بـ Ag_2CrO_4 عند نقطة النهاية كما حسبناها في (1) تساوي 3.62×10^{-5} كما يأتي :

$$K_{spAgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.62 \times 10^{-5}} = 5.01 \times 10^{-6}$$ مول / لتر

3- أن قيمة [Ag^+] عند نقطة التكافؤ المضبوط إذ [Cl^-] = [Ag^+] هي

$$[Cl^-][Ag^+] = 10.82^{-10}$$

1.35×10^{-5} مول / لتر

ولذلك فإنه لغرض الحصول على تركيز من [Ag^+] قيمته 3.62×10^{-5} بدلاً من 1.35×10^{-5}

لترسيب $[Cl^-]$ علي شكل $AgCl$ وخفض $[Cl^-]$ من 1.35×10^{-5} إلي 5.01×10^{-6} يتطلب :

$$3.62 \times 10^{-5} - 5.01 \times 10^{-5} = 3.12 \times 10^{-5}$$ مول / لتر

ولحساب حجم $AgNO_3$ 0.1 عياري المكافئ إلي 3.12×10^{-5} مول / لتر في 100 مل من المحلول

فإن $2 \times 0.1 = 100 \times 3.12 \times 10^{-5}$

حجم $V = \frac{3.12 \times 10^{-2}}{0.1}$

$$= 3.12 \times 10^{-2}$$

$= 0.0312$ مل

ومن الواضح أن هذا ليس خطا تصحيحاً كبيراً .

ثانياً : المعايرات التعادلية :

من الممكن تطبيق حسابات مماثلة لما سبق آنفاً ، علي المعايرات التعادلية . غير أن الفرق سيتناول تعيين الأوزان المكافئة للحوامض والقواعد التي يتم حسابها علي وفق الأسس التي تحدثنا عنها سابقاً فالصيغة الجزيئية من HCl مثلاً مولاً من أيون الهيدروجين . فإن :

الوزن المكافئ $= \frac{36.5}{1} = 36.5$

أما في حالة H_2SO_4 الذي تعطي صيغته مولين من أيون الهيدروجين ، فإن :

الوزن المكافئ $= \frac{98}{2} = 49$

وعلي نفس المنوال فإن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم = $\frac{40}{1}$ = **40**

والوزن المكافئ لهيدروكسيد الباريوم = $\frac{171.4}{2}$ = **85.7**

أما الأوزان المكافئة للأحماض المتعددة المكافئ مثل H_3PO_4 فإن الــوزن المكــافئ يعتمد علي قيمة الــ **pH** التي يقاس عندها الوزن المكافئ .

" أمثلـــة محلولـــة "

مثـــال (1)

ما عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة (أو اللازمة لتحضير) **500** مللتر علماً أن تركيزه يبلغ **(w / v) % 0.85**

الحــــل :

$$g = \% \frac{g}{100 \quad ml} \times \text{volume (ml)}$$

$$= \frac{0.85 \quad g}{100 \quad ml} \times 500 \text{ ml} = 4.25 \text{ g}$$

مثـــال (2)

لتر واحد محلول يحتوي علي جلوكوز بتركيز **(w/ v) %** ما عـــدد جرامـــات الجلوكوز الموجودة فيه ؟

الحــــل :

$$g = \frac{5.0 \quad g}{100 \quad ml} \times 1000 \text{ ml} = 50 \text{ g}$$

مثـــال (3)

جالون واحد **3800 ml** يحتوي علي **10 ppm** كحول أثيلي ما عدد مليجرامات الكحول الأيثيلي الموجود في هذا المحلول ؟

الحــــل :

$$mg = ppm \left(\frac{mg}{1000 \quad ml} \right) \times ml$$

$$= \frac{10 \quad mg}{1000 \quad ml} \times 3800 \text{ ml} = 38 \text{ mg}$$

مثـــال (4)

ما عدد الجرامـــات اللازمـــة من كلوريد الصوديـــوم لتحضير محلول يحتـــوي **100 ppm** صوديوم في حجم يبلغ **250** ملليلتر علماً أن الوزن الذري :

$Cl = 35.5 \quad , \quad Na = 23$

$100 \ ppm = 100 \ mg / L$

الحــــل :

$$100 \ ppm \ Na = 0.1 \ g/L = 0.1 \times \frac{250}{1000} = 0.025 \ g/250 \ ml$$

Na	NaCl
23	58.5
0.025	X

$$X = \frac{0.025 \times 58.5}{23} = 0.0636 \ g \ NaCl$$

ملحوظة :

المذاب بالجرامات الموجود في **100** جرام من المحلول هي النسبة المئوية الوزنيـــة ، أما النسبة المئوية الحجمية أنها عدد ملليلترات المذاب الموجود في **100** مللتـــر مـــن المحلول :

$$\% (W/W) = \frac{\text{وزن المذاب} \ (g)}{\text{وزن المحلول} \ (g)} \times 100$$

$$\% (V/V) = \frac{\text{وزن المذاب} \ (ml)}{\text{وزن المحلول} \ (ml)} \times 100$$

مثـــال (5)

عبر عن التركيز بالنسبة المئوية الوزنية لمحلول يزن 200 جرام ويحتوي علـــي 25 جرام كبريتات الصوديوم .

الحـــــل :

$$\% (W/W) = \frac{25}{200} \times 100 \ \% = 2.5 \ \% \ (W/W)$$

مثـــال (6)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول تم تحضيره بإذابة 5 جرام نترات الفضـة في 100 ملليلتر من الماء . بافتراض أن كثافة الماء = 1 .

الحـــــل :

وزن المذيب $= 100\ ml \times 1g/ml = 100\ g$

وزن المحلول $= 100\ g$ مذيب $+ 2\ g\ AgNO_3$

$= 105$

$$\% (W/W) = \frac{5}{105} \times 100 \ \% = 4.76 \ \% \ (W/W)$$

مثـــال (7)

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول تم تحضيره بإضـافة 50 مللتر ميثانول إلي 200 ملليلتر ماء علي فرض أن الحجمين يمكن جمعها .

الحـــــل :

حجم المحلول $= 50 + 200 = 250\ ml$

$$\% (V/V) = \frac{50}{250} \times 100 \ \% = 20 \ \% \ (V/V)$$

مثـــال (8)

ما هي حجوم حامض الخليك المركز والماء الذي يمكن استخدامها لتحضير 300 ملليمتر من محلول بنسبة 1 : 5 ؟

الحـــــل :

حجم الحامض المستخدم = حجم واحد = 300 / 6 = 50 ml

حجم الماء المستخدم 50 x 5 = 250 ml

لتحضير المحلول يضاف 50 مللتر حامض الخليك المركز إلي 250 ملليلتر من الماء .

مثـــال (9)

محلول حامض الكبريتيك وزنه الجزيئـــي ($M_w = 98$) يحتـــوي 4.9 جـــرام H_2SO_4 في 400 مللتر . احسب التركيز المولاري .

الحـــــل :

$$M = \frac{g \times 1000}{Mw \times ml} = \frac{4.9\ g \times 1000\ (ml / L)}{94\ g / mole \times 400\ ml} = 0.125\ M$$

مثـــال (10)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير 500 مللتـــر محلول تركيزه 0.1250 M .

الحـــــل :

$$G = M_w \times M \times L = 169.9\ g / mole \times 0.1250\ mole\ 1/L \times \frac{500}{1000}\ L$$
$$= 10.62\ g$$

مثـــال (11)

احسب التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم (W/V) % 0.85 وزنه الجزيئي 58.4 علماً أن (W/V) % تمثل عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة في 100 مللتر من المحلول .

الحـــل :

1L يحتوي $0.85 \ g \times 1000 \ ml \ / \ 100 \ ml = 8.5 \ g$

$$M = \frac{g / L}{M_w} = \frac{8.5 \ g}{58.4 \ g} = 0.146 \ M$$

مثــال (12)

ما عدد مليمولات المذاب الموجود في **150** مللتر من ذي تركيز **0.025 M** ؟

الحـــل :

$$m \ moles = ml \times M = 150 \times 0.025 = 3.75 \ mmoles$$

مثــال (13)

ما عدد جرامات كبريتات الصوديوم ($M_w = 142$, $eq \ wt = 71$) اللازمة لتحضير **200** مللتر من محلول ذي تركيز **0.5000 N** ؟

الحـــل :

$$g = eq \ wt \times N \times ml / 1000$$

$$= 71 \ g / eq \times 0.5000 \ eq / L \times \frac{200}{1000} \ L$$

$$= 7.100 \ g$$

مثــال (14)

احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ($M_w = 40$, $eq \ wt = 40$) الذي تم تحضيره بعد إذابة **100** جرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية كافية من الماء فـــي محلول حجم **1000** مللتر .

الحـــل :

$$N = \frac{g \times 1000}{eq \ wt \times ml} = \frac{100 \times 1000}{40 \times 1000} = 2.500 \ N$$

مثـــال (15)

كيف يمكن تحضير محلول ذي تركيز **0.1 N** ومحلول ذي تركيز **0.1 M** مـــن حامض الكبريتيك في **250** مللتر علماً أن كثافة الحامض الموجودة فـــي القنينـــة **1.09** جرام / مللتر وإن النسبة المئوية له = **98 %** وإن وزنـــه الجزيئـــي = 98 ووزنـــه المكافئ = 49 .

الحـــــل :

في البداية يجب حساب عيارية أو مولارية حامض الكبريتيك الموجود في القنية بالاستعانة بالعلاقتين الرياضيتين المذكورتين في أدناه وبعدئذ يمكننـــا حســـاب عـــدد مللترات الحامض اللازم أخذه من القنية وتخفيفه إلـــي **250** مللتـــر بالمـــاء المقطـــر وبالشكل التالي :

$$N = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{49} = 21.8 \ N$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$21.8 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 1.147 \ ml$$

$$M = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$M = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{98} = 10.9 \ M$$

$$10.9 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.294 \ ml$$

مثـــال (16)

ما مولارية وعيارية محلول حامض الكبريتيك الذي يحتوي علي % 13 حامض ؟ إلي أي حجم يجب تخفيف 100 مللتر من الحامض لكي يصبح المحلــول ذا تركيــز 1.5 N ؟

علماً أن كثافة الحامض = 1.09 جرام / مللتر

الحــــل :

1L يزن 1.09 g ويحتوي $1.09 \times 0.13 = 142$ g H_2SO_4

1 mole $H_2SO_4 = 98.08$ g

$M = 142 / 98 = 1.45$ M

1 g eq $H_2SO_4 = \frac{H_2SO_4}{2} = 49$ g

$N = 142 / 49 = 2.9$ N

100 1m يحتوي 290 meq H_2SO_4

بعد التخفيف x مللتر من 1.5 N تحتوي 290 مليمكافئ إذن :

$X \times 1.5 = 290$

$X = 193$ m1

مثـــال (17)

محلول يحتوي 3.30 جرام $Na_2CO_3 . 10H_2O$ في 15 مللتر . مــا هــي عيارية ومولارية المحلول ؟

الحـــل :

$$M_w\ Na_2CO_3\ ,10H_2O = 286$$

$$Eq\ wt\ Na_2CO_3 . 10H_2O = \frac{286}{2} = 143$$

$$N = \frac{g \times 1000}{eq\ wt \times ml} = \frac{3.3 \times 1000}{143 \times 15} = 1.54\ N$$

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} = \frac{3.3 \times 1000}{286 \times 15} = 0.77\ M$$

مثـــال (18)

ما عدد جرامات نترات الفضة (**Mw = 169.9**) اللازمة لتحضـــير محلــول حجمه **500** مللتر الذي يبلغ معاير الكلوريد له **0.5000** ملجرام ؟ علمــاً أن الــوزن الذري للكلوريد = **35.45** .

الحـــل :

$$g\ AgNO_3 = \frac{169.9 \times 0.5000 \times 500}{35.45 \times 1000} = 1.198\ g$$

مثـــال (19)

احسب حجم كاربونات الصوديوم التي تكافئ حمض الهيدروكلوريك ذي تركيــز **0.1037 N** علماً أن الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم = **53** .

الحـــل :

$$T = N\ (\text{المحلول}) \times eq\ wt\ (\text{المتفاعل})$$

$$= 0.1037 \times 53.00 = 5.4963\ mg / m1$$

مثـــال (20)

احسب حجم SO_3 ($M_w = 80.06$) لمحلول كلوريد الباريوم الذي يتم تحضيره بإذابة 24.43 جرام $BaCl_2 . 2H_2O$ ($M_w = 244.3$) في كمية كافية من المـــاء لتحضير محلول حجمه 1000 مللتر .

الحــــل :

$$T = \frac{g \ (\text{المذاب}) \times eq\ wt \ (\text{المتفاعل}) \times 1000}{Eq\ wt \ (\text{المذاب}) \times ml \ (\text{المذاب})}$$

$$= \frac{24.43 \times 40.03 \times 1000}{122.15 \times 1000}$$

$$= 8.006 \ mg / ml$$

مثـــال (21)

ما عدد ملجرامات Fe_2O_3 الموجودة في عينة خام حديد عندما تتطلـــب العينـــة 35.37 مللتر من محلول $K_2Cr_2O_7$ الذي يبلغ معاير Fe_2O_3 5.000

الحــــل :

$$Mg \ (\text{المتفاعل}) = T \times ml \ (\text{المحلول})$$

$$Mg\ Fe_2O_3 = T \times ml = 5.000 \times 35.37 = 176.9 \ mg$$

يستخدم المعاير بشكل خاص في مختبرات السيطرة النوعية إذ يـــتم اســـتخدام نفـــس الكاشف في نفس خطوات العمل العديد من المرات بيوم واحـــد . إن قـــراءة الحجـــوم وتثبيت الأوزان بهذه الطريقة يجعل إنجاز الحسابات بفترة زمنيـــة قصـــيرة ويجنـــب الأخطاء .

مثـــال (22)

محلول يحتوي 5 ملجرام / 100 مللتر يوديد الصوديوم . احسب (1) التركيز المولاري (2) التركيز العياري في حالة تكوين أيـــون اليـــودات (IO_3^-) (3) التركيز العياري في حالة ترسيب PbI_2

الحـــــل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} \qquad (1)$$

$$M = \frac{0.005 \times 1000}{14.99 \times 100} = 0.000334 \quad M \quad \text{أو} \quad 3.34 \times 10^{-4} \; M$$

$$I^- + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e \qquad (2)$$

$$eqwt = \frac{Mw}{6} = \frac{149.9}{6} = 24.98$$

$$N = \frac{g \times 1000}{eq\ wt \times ml}$$

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{24.98 \times 100} = 0.00200 \; N \quad \text{أو} \quad 2.00 \times 10^{-3} \; N \qquad (3)$$

في حالة ترسيب PbI_2 فإن الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي وذلك لأن مـــولين مـــن اليوديد تتفاعل مع مكافئين من الرصاص .

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{149.9 \times 100} = 3.3 \times 10^{-4} \; N$$

مثـــال (23)

احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الفوسفوريك الذي يبلغ تركيزه العياري **0.250 N** في حالة تكوين أيون الفوسفات .

الحــــل :

إن تكوين الفوسفات من حامض الفوسفوريك يتطلب تعادل جميع أيونات الهيـــدروجين الثلاثة لذلك فإن الوزن المكافئ يساوي ثلث الوزن الجزيئي .

$$\mathbf{M} = \frac{N}{3} = \frac{0.250}{3} = 0.0833\ \mathbf{M}$$

مثـــال (24)

احسب التركيز العياري لمحلول حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيـــزه المـــولاري **0.100 M** في حالة ترسيب كبريتات الباريوم .

الحــــل :

أن الوزن المكافئ لترسيب الكبريتات يساوي نصف الوزن الجزيئـــي أو $\frac{H_2SO_4}{2}$

لذلك :

$$\mathbf{N = M \times 2 = 0.100 \times 2 = 0.200\ N}$$

مثـــال (25)

احسب معاير أوكسيد الباريوم لمحلول كلوريد الباريوم ذي تركيز **M 0.0500** .

إن مولاً واحداً من كلوريد الباريوم يكون مولاً واحداً من أكسيد الباريوم ، وأن الـــوزن المكافئ لأوكسيد الباريوم والوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يســاوي نصـــف الـــوزن الجزيئي .

الحــــل :

$$\mathbf{N = M \times 2 = 0.0500 \times 2 = 0.100\ N}$$

$$\mathbf{T = N \times eqwt = 0.100 \times \frac{153}{2} = 7.65\ mg / ml}$$

مثـــال (26)

لحامض الكبريتيك المركز كثافة تبلغ **1.84**جرام / مللتر ويحتوي محلول علـــي **(W/W) % 96 H_2SO_4** . احسب التركيز المولاري والتركيز العياري .

الحـــــل :

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{Mw} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{98} = 18 \ M$$

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{eqWt} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49.0} = 36 \ N$$

مثـــال (27)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما تتطلب عينة وزنهـــا **0.4179** جرام إضافة **34.67** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **N 0.1012** بطريقة المعايرة المباشر . علماً أن الوزن الذري للكلور = **35.45**

الحـــــل :

$$\% \ Cl^- = \frac{34.67 \times 0.1012 \times 0.03545 \times 100}{0.4179} = 29.77 \ \%$$

مثـــال (28)

بطريقة مور استخدم دليل كرومات البوتاسيوم وأن هذا الدليل يجعل نقطة التكافؤ غير متطابقة مع نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة عنـــدما يـــتم معايرة **25** مللتر من محلول نترات الفضة ذي التركيز **0.1098 N** بطريقـــة مـــور باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم . في تعيين المحلول الصـــوري يســـتوجب **0.12** مللتر من محلول نترات الفضة .

الحـــــل :

$$\% \ Cl^- = \frac{(33.47 - 0.12) \times 0.1098 \times 0.03545 \times 100}{5.592 \ (25 / 500)} = 46.43$$

مثـــال (29)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما يتطلب عينة وزنهـــا **0.3469** جرام معايرة **15.56** مللتر محلول **KSCN** تبلغ عياريته **0.0509** مع وفـــر مـــن محلول نترات الفضة يبقي من **25** مللتر محلول ذي تركيز **0.1018 N** المضاف إلي العينة .

الحـــــل :

$$\% \, Cl^- = \frac{[(25 \times 0.1018) - (15.56 \times 0.0509)] \times 0.03545 \times 100}{0.3469}$$

$$= \frac{(2.545 - 0.792) \times 0.03545 \times 100}{0.3469} = 17.92 \, \%$$

" أسئلـــــة "

1- محلول يحتوي علي $23.7 \%(W/W)$ من $KHSO_4$ له كثافة تبلغ $1.15\ g/ml$ عبر عن التركيز بالطرائق التالية : أ – المولاري ب- العياري للتفاعلات التي 1- يحدث فيها تعادل 2- يحدث فيها ترسيب $BaSO_4$ 3- يحـدث فيها اختزال SO_4^{2-} إلي S^0 ج- المعـايرات التاليـة : 1- $NaOH$ 2- SO_3 3- KCl

2- محلول يحتوي علي $5 \%(W/W)$ $NaHCO_3$ له كثافـة تبلـغ $1.04\ g/ml$ احسب : أ – التركيز المولاري ب- التركيز العياري للتفاعلات التي فيها : 1- القاعدة هي التي تضاف 2- الحامض هو الذي يضاف 3- $BaCO_3$ هو الذي يترسب 4- CO_2 هو الذي يتكون 5- $NaUO_4$ هو الـذي يترسـب ج- المعايرات التالية : 1- HCl 2- $NaOH$ 3- CO_2

3- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري في تفاعلات التعادل والترسيب لكـل محلول من المحاليل التالية :

1) 18.194 g $NaH_2AsO_4.H_2O$ / 250 ml

2) 4.904 g H_2SO_4 / 200 ml

3) 5.207 g $BaCl_2$ / 500 ml

4) 61.08 g $CaCl_2 .2H_2O$ / 2000 ml

5) 8.0423 g $AgNO_3$ / 500 ml

6) 1.714 g $Ba(OH)_2$ / 333 ml

7) 3.155 g $Ba(O)_2$ / 333 ml

4- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري لكل من المحاليل التالية :

1) 3.167 % (W / V) NaCl

2) 5.326 % (W / V) $BaCl_2$

3) 10.0 % (V / V) HCl

4) 25.0 % (V / V) H_2SO_4

5) 25.0 % (W / V) H_2SO_4

6) 5 % (W / V) $AgNO_3$

5- عبر عن التركيز للمحاليل التالية بطريقة المعاير :

1- معاير الكلوريد لمحلول 0.500 N $AgNO_3$

2- معاير الكلوريد لمحلول 8.4950 g $AgNO_3$ في 500 مللتر من الماء .

3- معاير NaCl لمحلول $AgNO_3$ 3.523 % (W / V)

4- معاير Na_2O لمحلول HCl 0.1067

5- معاير $CaCO_3$ لمحلول 0.02000 M EDTA

6- معاير $CaCl_2$ لمحلول EDTA الذي يبلغ معاير $CaCO_3$ لـه 1.000 mg / ml

6- احسب العيارية والمولارية ومعاير أوكسيد الفضة ومعاير نترات الفضة لمحلول يحتوي 4 جرام كلوريد الصوديوم في 100 جرام ماء وله كثافة تبلغ 1.02 g / ml .

7- ما عدد جرامات كبريتات البوتاسيوم الموجودة في محلول حجمه 50 مللتر وتركيزه 0.200 N وما عدد مليمولات كبريتات البوتاسيوم .

8- ما هي عيارية محلول هيدروكسيد الأمونيوم التي تبلغ كثافته 0.900 جرام / مللتر ؟ وما عدد مللترات محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13N الذي يتم معادلته بواسطة 15 ملللتر هيدروكسيد الأمونيوم ؟ إلي أي حجم يتم تخفيف 250 مللتر

من محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13 N ليجعل المحلول الناتج ذي تركيز 5 M ؟ ما هي كثافة حامض الكبريتيك المخفف ؟

9- أن 30 % محلول حامض الفوسفوريك له كثافة تساوي 1.180 جرام / مللتر ما هي عيارية الحامض علي افتراض أن تأثيره مع القاعدة يكون HPO_4^{-2} ؟ وما هو تركيزه المولاري ؟

10 – ما عدد جرامات $SrCl_26H_2O$ اللازمة لتحضير محلول ذي تركيز 0.550 N في 500 مللتر ؟ وما هو التركيز المولاري للمحلول ؟ ما عدد مللتـــرات محلـــول نترات الفضة ذي التركيز 1.00 M اللازمة لترسيب جميع الكلوريد في محلـــول حجمه 20 مللتر ؟

11- إلي أي حجم يتم تخفيف 50 مللتر من محلـــول $Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ ذي التركيز 0.400 N لكي يتم تحضير محلول من هـــذا الملـــح تركيـــزه يســـاوي 0.0500 M ؟ ما عدد مللترات هيدروكسيد الأمونيـــوم ذي التركيـــز 0.200 N اللازمة لترسيب جميع Cr علي شكل $Cr(OH)_3$ في 20 مللتر مـــن المحلـــول الأصلي غير المخفف ؟

12 إلي أي حجم يجب تخفيف 25 مللتر من محلول حامض الهيدروكلوريك الذي يبلغ كثافته 1.100 جرام / مللتر لكي يصبح المحلول ذا كثافة مقدارها 1.040/ جرام / مللتر ؟

13- محلول يحتوي علي 12 % من $H_2C_2O_4.2H_2O$ ذي كثافة 1.04 جـــرام / مللتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول كحامض ؟

14- ما عدد جرامات كاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير محلـــول يحتـــوي علـــي 100ppm صوديوم في 500 مللتر ؟

15- ما مولارية محلول كبريتات الألمونيوم الذي عياريته تساوي **0.3 N** ؟ ما عيارية محلول نترات البزموث الذي مولاريته تساوي **0.2 M** ؟

16- احسب الوزن المكافئ لكل مادة المتضمنة في التفاعلات المتوازنة التالية :

1) $2NaOH + H_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \longrightarrow Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 + 2H_2O$

2) $4NaOH + H_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \longrightarrow Na_2C_{10}H_{12}O_8N_2 + 4H_2O$

3) $Na_3PO_4 + 2HCl \longrightarrow NaH_2PO_4 + 2\ NaCl$

4) $Fe_2\ (NH_4)_2\ (SO_4) + 4BaCl_2 \longrightarrow 4BaSO_4 + 2FeCl_3 + 2NH_4Cl$

5) $Fe_2(NH)_2\ (SO_4)_4 + 6NaOH \longrightarrow 2Fe(OH)_3+(NH_4)_2SO_4+3Na_2SO_4$

6) $6Fe\ (NH_4)_2 + (SO_4)_2 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2\ (SO_4)_3 + 6\ (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 7\ H_2O$

7) $KBrO_3 + 9KI + 3H_2SO_4 \longrightarrow KBr + 3KI_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

8) $2CuSO_4 + 5KI \longrightarrow Cu_2I_2 + KI_3 + 2K_2SO_4$

9) $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

17- احسب النسبة المئوية للكلوريد الموجود في مجهول عندما تطلبت عينه وزنها **0.4179** جرام المعايرة مع **34.67** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.1012 N** .

18- عينة تزن **3.638** جرام تم اذابتها وتخفيفها إلي حجم **500** مللتر . أن **25** مللتر من هذا المحلول توجب **23.92** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.1069 N** بطريقة مور . يستوجب التحليل الصوري **12** مللتر . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

19- في حالة المحلول الذي تم تحضيره في تمرين (**18**) . إن محلول نترات الفضة الفائض بعض إضافة **25** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.1258 N**

إلي محلول **25** مللتر استوجب إضافة **9.54** مللتر من محلول **KSCN** ذي تركيز . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

20 – في حالة المحلول الذي تم تحضيره في التمرين (**18**) . محلول حجمـــه **200** مللتر يتطلب إضافة **21.62** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.0943 N** بطريقة لا تستوجب محلول صوري . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

الباب الخامس

نظرية معايرات التعادل

الباب الخامس

" نظرية معايرات التعادل "

Theory of Neutralization Titrations

أن نقطة النهاية في تفاعلات التعادل تعتمد عادة علي التغير الحاصل في رقم (الأس الهيدروجيني) والذي يحدث قرب نقطة التكافؤ . وأن مدي الأس الهيدروجيني الذي يظهر فيه هذا التغير يعتمد علي طبيعة المحلول وتركيزه . ويستعمل الدليل المناسب في تفاعلات التعادل عن طريق اختيار الدليل بواسطة منحنيات التعادل **Titration Curves** .

تتم هذه التفاعلات بين الأحماض أو المحاليل الحامضية والقواعد أو المحاليل القاعدية كما يلي :

تعريف الأحماض والقواعد والأملاح :

يعرف الحامض استناداً إلي نظرية التأين لأرهينوس بأنه المادة التي تتأين في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl$$

وقد عرفت القاعدة كذلك بأنها مادة تتأين في الماء معطية أيونات الهيدروكسيل

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

كما يتحد الماء نفسه ، اذ أن جزيئاً من الماء ينتقل بروتوناً إلي الجزيئة الثانية كما في التفاعل التالي :

$$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

وقد أتضح أن أيون الهيدروجين H^+ لا يمكن أن يوجد في المحاليل المائيـــة إلا بدرجة تركيز ضئيلة للغاية وان هذا الأيون يتحد بالماء بدرجة كبيرة كما تدل علي ذلك حرارة التفاعل :

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ \quad \Delta H = -290$$ كيلو سعر

والواقع أن ايون الهيدروجين يتحد بأكثر من جزئ من جزيئات الماء ويسمي الأيـــون H_3O^+ أيون الهيدرونيوم

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

كما يتكون الأيون NH_4^+ في سائل الأمونيا

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4$$

كذلك الحال في القواعد فبالرغم من أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية في الماء إلا أنه يتأين بدرجة أقل من الكحول الأيثيلي الخالي من المـــاء ويصـــبح قاعـــدة أضعف من أيثوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa التي تكون الأيون C_2H_5O . ويمكـــن تعريف الملح بأنه المادة التي تتكون من مجموعة من الذرات المشحونة أو مجاميع من الذرات المشحونة المرتبطة ببعضها مكوناً شكلاً بلورياً مميزاً والتي عند إذابتهـــا فـــي الماء أو تسخينها لدرجة انصهارها فإن القوي التي تربط ذراتها تضعف فتتحلل المـــادة إلي مكوناتها المشحونة علي صورة أيونات تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة ولها القدرة علي نقل التيار الكهربائي مثل .

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

تسمي الأيونات الموجبة بالكاتيونات **Cations** والأيونات السالبة بالأنيونات **Anions** وتسمي الذرات المشحونة التي تتكون نتيجة فقدان الالكترونات أو اكتسابها بالأيونات ، ويسمي الأيون المشحون بالشحنة الموجة كاتيون **Cation** يسمي الأيون المشحون بالشحنة آنيون **Anion** .

ولقد وضع العالم لويس **Lewis** تعريفاً للحامض ينص علي أن " الحامض هــو المركب أو الأيون الذي يستقبل زوجاً من الالكترونات " إلا أن التعريــف المنسوب للوري وبرونستيد **Lowry and Bronsted** هو التعريف الأكثر ملائمة من الناحية العملية وينص علي أن الحامض المركب أو الأيون الذي يعطي بروتونات كمــا فــي المعادلة الآتية :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

حامض　　　　بروتون　　　　قاعدة مرافقة

أمثلة علي تفاعلات الأحماض والقواعد :

أ- <u>في المحلول المائي :</u>

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

حامض　قاعدة　　　　حامض　قاعدة

زوج الحامض و القاعدة هو

$$H_3O^+ / H_2O \quad , \quad HCl / Cl^-$$

ب- <u>في محلول الأمونيا</u>

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^- + OH^+$$

قاعدة　حامض　　　　حامض　قاعدة

زوج الحامض و القاعدة هو

$$H_2O / OH^- \quad , \quad NH_4^- / NH_3$$

جـ -

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_2O^+ + OH^-$$

قاعدة　حامض　　　　حامض　قاعدة

زوج الحامض و القاعدة هو

$$H_2O / H_2O \quad , \quad H_2O / OH^-$$

د – زيادة محلول نترات الأمونيوم الي محلول كربونات الصوديوم

$$NH_4^+ + CO_3^- \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_3$$

قاعدة　　حامض　　　　　حامض　　قاعدة

زوج الحامض والقاعدة هو

H_2O / H_2O , H_2O / OH^-

هـ – عند إمرار غاز كلوريد الهيدروجين HCl علي غاز الأمونيا تتكون أبخرة بيضاء من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

قاعدة　　حامض　　　　　حامض　　قاعدة

زوج الحامض والقاعدة هو

NH_4^+ / NH_3 , HCl / Cl^-

وهناك بعض المواد التي تملك الخواص الحامضية والقاعدية معاً تسمي بالمواد الأمفوتيرية **Amphoteric** كالماء والكحولات وقسم من الهيدروكسيدات الفلزية كهيدروكسيد الألمونيوم وهيدروكسيد الرصاص ، وكذلك الأحماض الأمينية ، فعند إضافة حامض قوي إليها نري ما يلي :

$$NH_2RCO_2H + H_3O^+ = NH_3RCO_2H + H_2O$$

كما أن إضافة القاعدة تؤدي إلي التفاعل مع مجموعة الكاربوكسيل **COOH** حسب المعادلة :

$$NH_2RCO_2H + OH^- = NH_2RCO + H_2O$$

الأساس النظري للمعايرة الحامضية والقاعدية :

Theory of Acidimetry and Alkalimetry

إن التفاعل الأساس بين الأحماض والقواعد أو الأمـــلاح القاعديـــة ، وكـــذلك التفاعل بين القواعد والأحماض أو الأملاح الحامضية يرجع إلي التفاعل بـــين أيـــوني الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجين في أثناء التفاعل وتكوين جزيئة المـــاء كمـــا فـــي المعادلة الآتية :

$$H^{+} + OH^{-} \longrightarrow H_2O$$

ولقد استغل ذلك في التحليل الكمي الحجمي عن طريق محلول قياسي من احدي المادتين لتقدير المادة الأخرى أو تركيزها فأمكن بذلك تقدير الأملاح .

ثابـــت الحاصـــل الأيونـــي للمـــاء :

Ion Product Constant of Water :

إن التفسير الخاص بتأين الماء كما يأتي :

يتأين جزيء الماء النقي إلي أيون الهيدروجين H^{+} وأيون الهيدروكسيل OH^{-} تبعـــاً للمعادلة التالية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$$

والواقع أن أيون الهيدروجين في المحلول المائي يرتبط ارتباطا قوياً بجزيئة ماء لتكوين أيون الهيدرونيوم **Hydroniumn Ion** $(H_3^{+}O)$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + OH^{-}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة علي المعادلة الأولي تنتج الصورة الآتية :

$$\text{ثابت} = \frac{\text{فاعلية أيون الهيدروجين + فاعلية أيون الهيدروكسيل}}{\text{فاعلية جزيئة الماء}}$$

إذ أن **a** تساوي الفاعلية **activity** كما تبينه المعادلة الآتية :

$$K_{eq} = \frac{a_H \times a_{OH}}{a_{H_2O}}$$

∵ فاعلية الأيون = التركيز المولاري للأيون × معامل فاعليته

$$\therefore \quad = \frac{[H^+] \times f_{H^+} \times [OH^-] \times f_{OH^-}}{[H_2O] \times f_{H_2O}}$$

حيث أن **f** = معامل الفاعلية **activity Coefficient**

[ ] = التركيز المولاري **Molar concentration**

وعادة في المحاليل المخففة والماء النقي فإن معامـــل الفاعليــــة يســـاوي الوحدة أي أن f_{H^+} , f_{OH^-} , f_{H_2O} تقرب من الواحـد الصحيح . وبالتعويـــض عن كل من f_{H^+} , f_{OH^-} , f_{H_2O} , H_2O بالواحد الصحيح تتحول المعادلـــة إلـــي الصورة الآتية :

ثابت الحاصل الأيوني للماء $[H^+][OH^-] = (K_w)$

وتساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة 25° م أي أن :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} = 1 \times 10^{-14}$$

وفي حالة الماء النقي فإن تركيز الهيدروجين يتساوى مع أيون الهيدروكسيل

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

درجة الحامضية ودرجة القاعدية : pH Value and pOH value

يمكن القول بأن رقم الحموضة أو الأس الهيدروجيني أو ما يطلق عليه الـ pH ورقم القاعدية أو أس أيون الهيدروكسيل وهو ما يطرق عليه pOH ويعرف الـ pH بأنه اللوغاريتم السالـب للتركيز المولاري لأيـون الهيدروجين بالجم - أيون / لتـر أو اللوغاريتم الموجب لمقلوب تركيز أيون الهيدروجين بالجم - أيون / لتر للأسـاس 10 أي أن :

$$pH = -\log H^+$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام المعادلة الأولي فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول يحوي 10^{-3} مول في اللتـــر من أيونات الهيدروجين هو 3 ، وانه من السهل علينا استعمال الرقم 3 بدلاً من المقدار الأسى أو الكسر 10^{-3} طالما كان الرقم 3 يوضح المعني نفسه . ولو أخذنا لوغـــاريتم الطرفين في المعادلة الأخيرة تتحول إلي صورة كما يأتي :

$$-\ \log\ [H^{+}] = \log 10^{-pH}$$

$$-\ \log\ [H^{+}] = pH \log 10$$

$$-\ \log\ [H^{+}] = pH$$

ويمكن التعبير بالطريقة نفسها عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه هو رقم القاعدية pOH إذ يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل بالجم – أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب المقلوب تركيز أيون الهيدروكسيل بالجم – أيـــون / لتـــر ويمكن توضيح ذلك كما يأتي :

$$pOH = -\log [OH^{-}]$$

$$pOH = +\log \frac{1}{[OH^{-}]}$$

$$[OH^{-}] = 10^{-pOH}$$

ونكتفي عادة في التعبير عن درجة الحموضـة أو القاعدية للمحلول برقم pH

ويمكن أن نستنج تركيز أيون الهيدروجين والهيدروكسيل بمعرفة تركيز أحـــدهما وذلك من :

$$[H^{+}] \times [OH^{-}] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

ويتضح من هاتين المعادلتين انه بزيادة تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز أيون الهيدروكسيل فيه والعكس صحيح بنقص تركيز أيون الهيدروجين يزيـد تركيـز أيون الهيدروكسيل وبأخذ اللوغاريتم السالب لكل من الطرفين في المعادلـة الأساسـية يتضح :

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = -\log 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

أي انه في أي محلول فإن مجموع رقمي الحموضة يساوي **14** ويمكن توضـيح هـذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من صفر إلي 10^{-14} لكل من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل ، وكذلك توضح أرقام الـ **pH** والـ **pOH** من صفر إلي **14** المقابلة لكل تركيز .

يبين الجدول التالي العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والـ **pH** وبين تركيز أيـون الهيدروكسيل **pOH** .

العلاقة بين pH و pOH

تركيز H^+ أيون الهيدروجين بالجم أيون/لتر	الـ pH رقم أو درجة الحموضة	تركيز OH^- أيون الهيدروكسيل بالجم أيون/لتر	الـ POH رقم أو درجة القاعدية	نوع المحلول
1	0	10^{-14}	14	حامضي قوي جدا
10^{-1}	1	10^{-13}	13	حامضي قوي جدا
10^{-2}	2	10^{-12}	12	حامضي قوي جدا
10^{-3}	3	10^{-11}	11	حامضي متوسط
10^{-4}	4	10^{-10}	10	حامضي متوسط
10^{-5}	5	10^{-9}	9	حامضي ضعيف
10^{-6}	6	10^{-8}	8	حامضي ضعيف
10^{-7}	7	10^{-7}	7	متعادل
10^{-8}	8	10^{-6}	6	قاعدي ضعيف
10^{-9}	9	10^{-5}	5	قاعدي ضعيف
10^{-10}	10	10^{-4}	4	قاعدي متوسط
10^{-11}	11	10^{-3}	3	قاعدي متوسط
10^{-12}	12	10^{-2}	2	قاعدي قوي
10^{-13}	13	10^{-1}	1	قاعدي قوي
10^{-14}	14	1	0	قاعدي قوي جدا

المحاليل المنظمة : Buffer solutions

يتكون المحلول المنظم من مزيج لحامض ضعيف واحد أملاحه أو من محلول لقاعدة ضعيفة وأحد أملاحها ومن خواص هذه المحاليل أنها تقاوم التغير في الأس الهيدروجين إذا ما أضيفت للمحلول كمية قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية .

كيف يحسب الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة ؟

نفرض أن المحلول المنظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم فإن حامض الخليك يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة المبسطة التالية :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad .... (1)$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CH^3COO^-]}{[CH^3COOH]} \quad .... (2)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH^3COOH]}{[CH^3COO^-]} \quad .... (3)$$

خلات الصوديوم تتأين كما يأتي :

$$CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3COO^- \quad .... (4)$$

من المعادلة (1) يتضح أن

تركيز حامض الخليك غير المتأين = تركيز حامض الخليك الكلي – تركيز أيون الهيدروجين وأن تركيز أيون الخلات = تركيز أيون الهيدروجين .

ومن المعادلة (4)

تركيز أيون الخلات = تركيز خلات الصوديوم

والتركيز الكلي لأيون الخلات في المحلول = تركيز خلات الصوديوم + تركيز الهيدروجين .

وبالتعويض في المعادلة (3) يتضح :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH^3COOH] - [H^+]}{[CH^3COONa] + [H^+]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

ولما كان التركيز أيون الهيدروجين صغيراً موازنة بتركيز حامض الخليــك وتركيــز خلات الصوديوم لذلك يمكن إهماله من الطرف اليمين وتصبح المعادلة :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين يتضح :

$$-\log\ [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

$$pH = PK_a + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

وإذا تكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها (مثل هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم) نحصل علي المعادلة الآتية بعد إتباع الخطوات نفسها .

$$pOH = PK_b + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

أو يحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$pH = PK_w - PK_b - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad .... (11)$$

وتستعمل المعادلات (9 , 10 , 11) في حساب الـ pH للمحلول المنظم وذلك بمعرفة تركيز كل من الملح والحامض وثابت التأين للحامض الضعيف في المعادلة الأولي وبمعرفة تركيز كل من الملح والقاعدة وثابت التأين للقاعدة الضعيفة في المعادلة الثانية .

وتدخل المحاليل المنظمة في عمليات كثيرة منها :

عمليات الترسيب :

إذ يتم ترسيب كير من المواد عند درجة **pH** معينه ويتم الحصول عليها بالمحاليل المنظمة .

التفاعلات الإنزيمية :

تتم هذه التفاعلات علي درجة **pH** معينة نستعين في ضبطها بالمحاليل المنظمة .

التقديرات اللونية :

في كثير من التقديرات اللونية لا يتكون اللون الذي سيقرأ علي جهاز التقدير اللوني إلا عند درجة من الحموضة ، يتم الحصول عليها بإجراء التقدير في محيط قوامة المحلول المنظم الذي له في هذه الدرجة من الـ **pH** .

الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل : Acid-Base Indicators

ويمكن تعريف أدلة التعادل عامة أنها أحماض عضوية أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميض عند درجة معينة من درجات الـ **pH** وذلك بإضافة حامض أو قاعدة ، ولمعظم هذه الأدلة لونان متباينان أو أكثر يظهر أحدهما في

الوسط الحامضي ويظهر الآخر في الوسط القاعدي وتعرف بالأدلة ثنائية اللون ، كما يوجد بعض الأدلة أحادية اللون مثل الفينولفثالين فهو عديم اللون في الوسط الحامضي وارجواني اللون في الوسط القاعدي . وهو حامض ضعيف ثابت التأين له يساوي 1×10^{-9} ويوجد في الصورتين التركيبيتين الأولي والثانية ويتأين إلي الصورة الثالثة كما في المعادلات الآتية :

دلائل الفثالين : Phthalein Indicators

Colorless عديم اللون + $2H_2O \rightleftharpoons$ Colorless عديم اللون + H_3O^+

Colorless عديم اللون $\rightleftharpoons$ Red أحمر + H_3O^+

ولقد وجد أن معظم أدلة الفثالين عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحامضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية . مجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء . ويعد الكحول الأيثيلي المذيب الاعتيادي لمحاليل هذه الدلائل .

ومن أمثلة القواعد الضعيفة التي تعمل بوصفها أدلة هي أدلة الأزو Azo Indicators تظهر معظم أدلة الأزو تغيراً في اللون من الأحمر إلي الأصفر كلما زادت القاعدية ، ويكون مدي التحول عامة إلي الجهة الحامضية من التعادل ، إن أكثر أدلة الأزو شائعة الاستعمال المثيل البرتقالي والمثيل الأحمر ، وان تأين الأول كما يأتي :

$$SO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - \overset{H^+}{N}(CH_3)_2$$

أحمر الوسط الحامضي

$$\updownarrow$$

$$SO_3 - C_6H_4 - \overset{H}{N} - N = C_6H_4 = \overset{+}{N}(CH_3)_2$$

$$\underset{}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} SO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2 + H_2O$$

أصفر الوسط الحامضي

يكون تصرف المثيل الأحمر متشابهاً لتصرف المثيل البرتقالي عدا أن مجموعة حامض السلفونيك تبدل بمجموعة حامض الكاربوكزليك ، يؤدي في الإحلال علي نيتروجين الأمين وفي الحلقات إلي سلسلة من الدلائل تختلف قليلاً في الخواص .

وتستخدم الدلائل في تعيين نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية في إثناء المعايرة لمحلول قاعدي بواسطة محلول قياسي حامضي أو بالعكس وإن الدقة في تعيين نقطة التكافؤ ومن ثم نتيجة التقدير الكمي للحامض – أو القاعدة الذي يتم معايرته تتوقف علي الدقة في اختيار الدليل الحامضي القاعدي المناسب

المتغيرات المؤثرة في سلوك الأدلة :

يتأثر مدي الـــ **pH** التي يظهر دليل ما تغير في اللون بدرجة الحرارة ، وبالشدة الأيونية للوسط ، وبوجود المذيبات العضوية ، وبوجود الجزيئات الغروية . يمكـــن أن يسبب عدد من هذه العوامل ولاسيما العاملان الأخيران في إزاحة مدي التحول بوحـــدة **pH** أو أكثر .

تفسير عمل الأدلة :

لقد وضعت عدة نظريات لتفسير كيف يتغير لون الدليل في إثناء المعايرة وهي :

1- النظرية الأيونية .

2- النظرية الكروموفورية .

3- النظرية الأيونية الكروموفورية .

تعتمد هذه النظريات الثلاث علي أن الأدلة عبارة عن مركبات عضوية يتم تأينها فـــي محلولها أو يحدث تغير في التركيب الجزيئي لها .

أولاً : النظرية الأيونية :- Ionic Theory

تعرف هذه النظرية أدلة الحامض – القاعدة أنها أحمـــاض ضـــعيفة أو قواعـــد ضعيفة تتأين في المحلول فيتميز الأيون بلون يختلف عن لون الجزئي غير المتأين .

ولنفرض أن الرمز العام لدليل الحامضية والقاعدية ذي التركيب الحامضي هـــو **HX** أي انه عبارة عن حامض ضعيف وأن H^+ يمثل أيون الهيدروجين و X^- يمثل أيون الدليل **Indicator** ولونه في الوسط الحامضي أصفر وفـــي الوســـط القاعـــدي أزرق ، وبما انه حامض ضعيف فيمكن أن يمثل بالمعادلة الآتية :

$$HI_{nd} \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

وعند إذابة الدليل في ماء مقطر أو محلوله فإن أيونات الدليل تكون في حالة اتزان مع الجزيء غير المتأين . فالجزيء غير المتأين يكون ذا لون أصفر ، أما أيـــون الـــدليل فيكون أزرق اللون . وبزيادة حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك فإنـــه يتـــأين

ليعطي أيون الهيدروجين الذي يتفاعل مع أيون الدليل X^- ومن ثم يزاح الاتزان إلـــي اليسار حسب قاعدة لوشاتيه وبذلك يظهر اللون الأصفر ، أما إذا أضيفت قاعدة قويـــة مثل هيدروكسيد الصوديوم فإنها تتأين لتعطي أيون الهيدروكسيد الذي يتفاعل مع أيون الهيدروجين ومن ثم يزاح الاتزان إلي اليمين (ويظهر اللون الأزرق) أي يصبح أيون الدليل هو السائد وسوف نجد أن أيون الدليل X^- ذو لون يختلف عن لـــون الجزيئـــي غير المتفكك أي : يكون أيون الدليل ذا لون ، في حين يكون الجزيء غيـــر المتفكـــك عديم اللون . ويمكن تعيين ثابت تأين الدليل من العلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

أما الدليل القاعدي فيرمز إليه بالصيغة **IndOH** معطياً الكاتيون $\mathbf{Ind^+}$ وهو الحامض ولونه يختلف عن لون القاعدة **IndOH** .

$$\mathbf{IndOH} \rightleftharpoons \mathbf{Ind^+ + OH^-}$$

وقد دلت المشاهدات علي أن العين البشرية لا يمكن أن تميز لوناً بوجود لون آخـــر إلا إذا كانت درجة تركيزه عشرة أضعاف الآخر علي الأقل ، وبناءً علي ذلـــك لا يظهـــر لون الحامض للعين إلا عندما تتحقق العلاقة

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

كما لا تظهر القاعدة للعين إلا عندما تتحقق العلاقة :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

وعندما تتراوح نسبة القاعدة إلي الحامض بين هاتين القيمتين أي بـــين **0.1** و **10** يكون لون الدليل وسطاً بين لون الحامض ولون القاعدة وجدير بالذكر ، أن هذه النسبة تمثل معدلاً إذ أن قسماً من الأدلة تستلزم نسباً أكبر أو نسباً أقل من المذكورة وبوضـــع النسب المذكورة في معادلة ثابت تأين الدليل يمكن تعيين الأس الهيدروجيني للمحلـــول الذي يظهر بلون الحامض أو بلون القاعدة كالآتي :

$$[\,H^+\,] = K_a\,\frac{[\,HInd\,]}{[\,Ind^-\,]}$$

فيظهر لون الحامض عندما يكون

$$K_a \times 10 = [\,H^+\,]$$

أي أن :

$$pK_a - 1 = pH$$

ويظهر لون القاعدة عندما تكون

$$pK_a + 1 = pH$$

وبناءً علي ذلك فالفرق بين الأس الهيدروجيني في الحالتين هو :

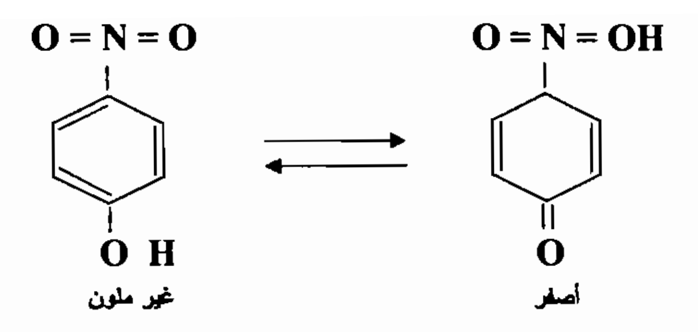
$$pH_{\text{قاعدي}} - pH_{\text{حامضي}} = (\,pK_a + 1\,) - (\,Pk_a - 1\,) = 0$$

يبين الجدول التالي بعض أدلة تفاعلات التعادل :

الاسم الشائع للدليل	مدي التحول pH	تغير اللون		نوع الدليل
		الوسط الحامضي	الوسط القاعدي	
1- الثيمول الأزرق	2.8 – 1.2	احمر	اصفر	حامضي
2- المثيل الأصفر	4.0 – 2.8	احمر	اصفر	قاعدي
3-المثيل البرتقالي	4.4 – 3.0	احمر	اصفر	قاعدي
4-بروموكريسول الأخضر	5.4 – 3.8	اصفر	ازرق	حامضي
5-المثيل الأحمر	6.2 – 4.2	احمر	اصفر	قاعدي
6- كلوروفينول الأحمر	6.4 – 4.8	اصفر	احمر	حامضي
7- البرموثيمول الأزرق	7.6 – 6.0	اصفر	ازرق	حامضي
8- الفينول الأحمر	8.0 – 6.4	اصفر	احمر	حامضي
9- الأحمر المتعادل	8.1 – 6.8	احمر	اصفر برتقالي	قاعدي
10- الكريسول القرمزي	9.0 – 7.4	اصفر	قرمزي	حامضي
	2.8 – 1.2	احمر	اصفر	
11-الفينولفثالين	10.2 – 8.0	عديم اللون	احمر	حامضي
12-الثيمولفثالين	10.5 – 9.2	عديم اللون	ازرق	حامضي
13-الأليزارين الأصفر	12.0 - 10.1	عديم اللون	بنفسجي	قاعدي
14-ميتانتروفينول	9.4 – 7.8	عديم اللون	اصفر	قاعدي

ثانياً : النظرية الكروموفورية :- Chromophore Theory

تنص هذه النظرية علي أن تغير لون الدليل في أثناء إضافة الحامض أو القاعدة يتم عن طريق حدوث تغير في تركيب جزيئات الدليل أي أنه يحدث للدليل تشابه أيزوميري إذ يحدث تغيير في ترتيب المجموعات والذرات وتكون له أكثر من صورة متشابهة تختلف في تركيبها الكيميائي ومن ثم تختلف في لونها ، فإذا أخذنا دليلاً كالبارنيتروفينول نجده علي الشكل الآتي :

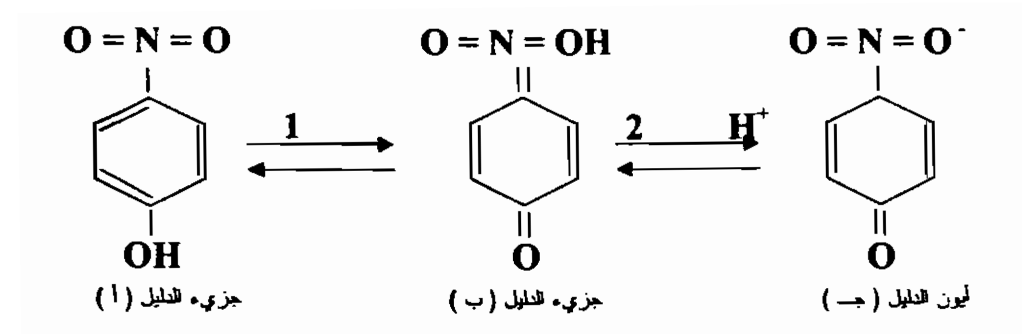


يتأرجح الدليل بين الصورتين التركيبيتين السابقتين للدليل نفسه إذ تختلف الصورة اليسري عن الصورة اليمني فالأولي توجد فيها نواة البنزين وهو عديم اللون والثانية فيها نواة الكينويد وهو اصفر ويتحكم في ثابت احدي الصورتين عن الأخرى إضافة حامض أو قاعدة بإضافة حامض الهيدروكلوريك إلي محلول الدليل يتجه التفاعل نحو اليسار وتصبح الصورة التركيبية التي بها نواة البنزين هي الأكثر ثباتاً ومن ثم يكون المحلول عديم اللون . أما إذا أضيفت هيدروكسيد الصوديوم نجد الاتزان يتجه ناحية اليمين وهذا معناه أن الصورة التركيبية التي بها نواة الكينويد هي الأثبت ومن ثم يصبح لون المحلول أصفر .

ثالثاً : النظرية الأيونية الكروموفورية :- Ionic Chromophore Theory

لما كانت الأدلة تتأين في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الجزيء عن لون الدليل ولما كانت الأدلة أيضاً يختلف تركيبها في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الصورة التركيبية الأولي عن الثانية وبما أن التغير في كلا الحالتين يتوقف علي إضافة الحامض أو القاعدة في إثناء المعايرة فقد وضعت النظرية الأيونية الكروموفورية لجمع التفسيرين معاً كما يأتي :

نأخذ دليل البارانيتروفينول مثالاً فنجد انه بوصفه جزيئاً يحدث له تشابه بين صورتين أ ، ب وأحدي هاتين الصورتين (ب) تتأين ومن ثم يصبح الأيون صورة ثالثة (جـ) للدليل ويحدث اتزان بين الصورة (أ) والصورة (ب) من جهة واتزان بين الصورة (ب) والأيون من جهة أخري



وبإضافة حامض إلي محلول الدليل في إثناء المعايرة يوفر أيونات الهيـدروجين التـي تتحـد مع أيون الدليل فيتجه الاتزان ناحية اليسار (أ) ومن ثم تتكون الصورة (ب) فالصورة (أ) وتصبح الصورة (أ) هي الأثبت ويصبح المحلول عديم اللون . وعند إضافة قاعدة في أثناء المعايرة توفر أيونـات الهيدروكسـيل التـي تتحـد مـع هيدروجين الدليل ومن ثم يزاح الإتزان ناحيـة اليمـين . وتتكـون الصـورة (ب) فالصورة (جـ) وتصبح الصورة (جـ) هي الأثبت ويصبح المحلول ملوناً بلون أصفر.

منحنيات التعادل : Neutralization curves

يمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الحوامض والقواعد بتغيير الدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار الدليل المناسب يجب تعيين مدي الـ **pH** عند نقطة التكـافؤ ثـم نختار الدليل الذي يتفق مداه مع مقدار هذا المدي . عند معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية تكون المحلول بصورة عامة عند نقطة التكافؤ **7.0** وأن الملح المتكون لا يتحلل مائياً . ولمعرفة التغير في الـ **pH** المحلول في إثناء المعايرة يمكن رسـم منحنـي المعايرة أو التعادل .

ويمكن رسم منحني التعادل بطريقتين :

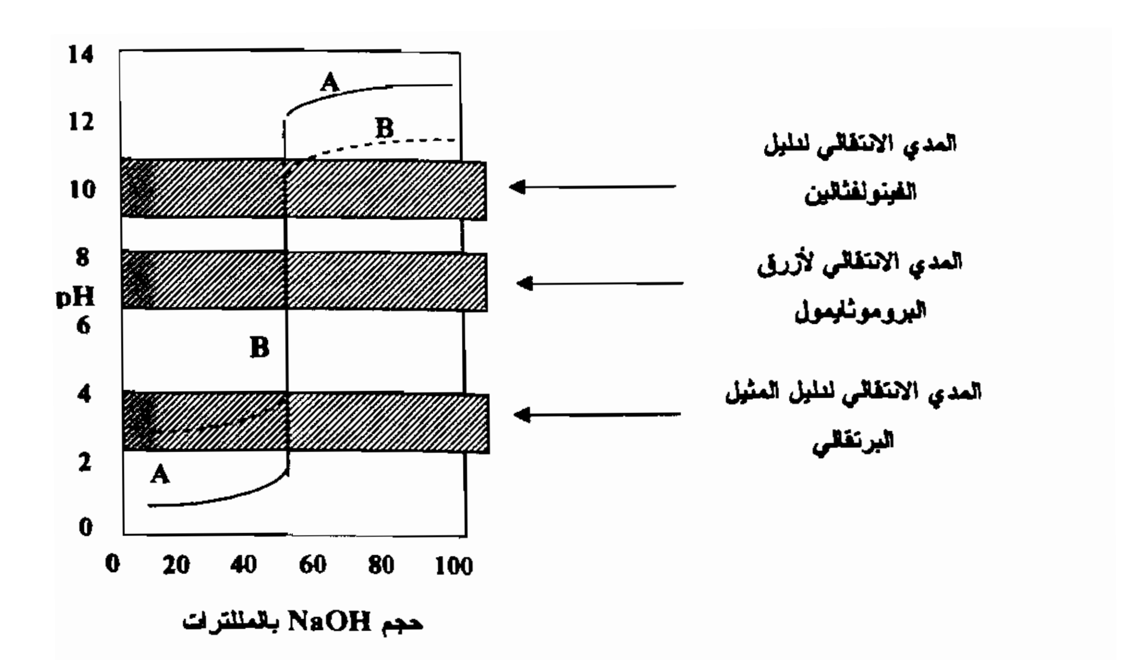
أولاً : منحني التعادل في الحالة الأولي

معايرة حامض قوي بقاعدة قوية ومعايرة قاعدة قوية بحامض قوي .

الجدول التالي يوضح معايرة حامض قوي **HCl** بإضافة قاعدة قوية **NaOH**

حجم القاعدة المضافة (مل) Vml NaOH	الأس الهيدروجيني pH
0	1.0
10.0	1.18
25.0	1.48
40.0	1.95
49.0	3.0
49.9	4.0
49.99	5.0
50.10	7.0
50.20	9.0
50.50	10.0
51.0	11.0
60.0	11.96
75.0.	12.30
100.0	12.52

ونلاحظ من هذا الجدول أن التغير المفاجئ الذي يطرأ علي الأس الهيدروجيني للمحلول بالقرب من نقطة التكافؤ فإضـــافة 0.02 (أي مـــن 49.99 إلـــي 50.01) يسبب زيادة الأس الهيدروجيني من 5.0 إلي 9.0 أي أن التركيز الجزيئي لأيونـــات الهيدروجين يقل بمقدار عشرة الآف ضعف بنتيجة إضافة 0.02 مل مـــن القاعـــدة . ونستنتج كذلك أن من الممكن اختيـــار عـــدد من الدلائل يتغير لونها في هذا المـــدي . كما يتبين من الشكل (1) .

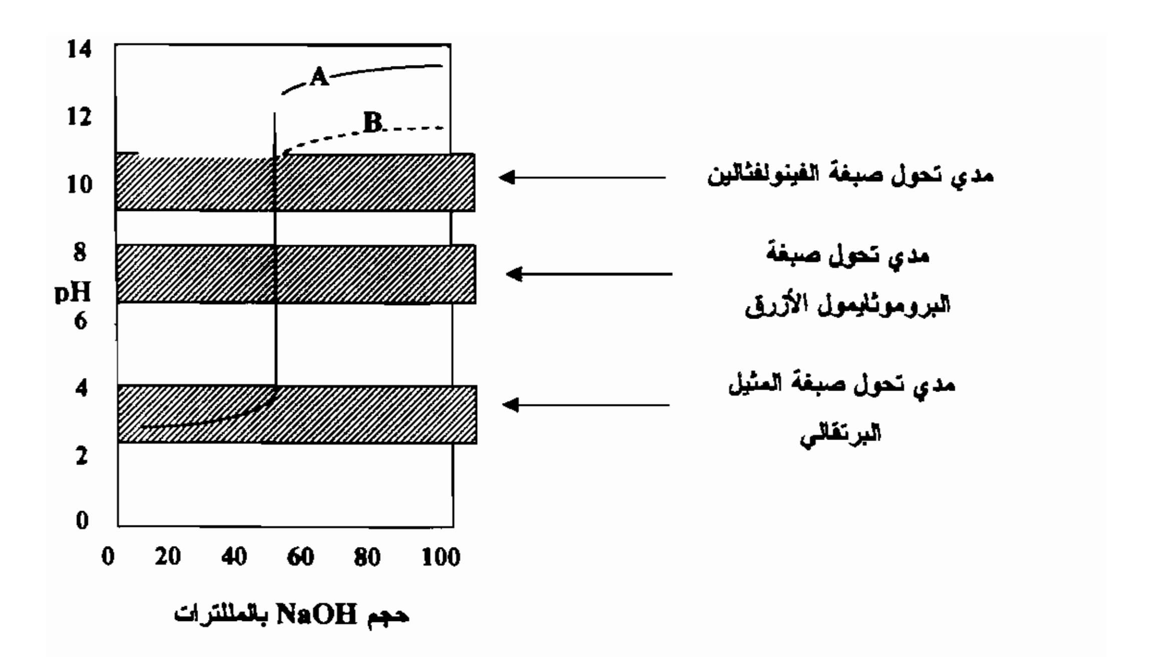


شكل (1) منحني المعايرة للحامض القوي مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

يلاحظ انه كلما قلت درجة تركيز الحامض والقاعدة كلما قلت قيمة التغير المفاجئ في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ .

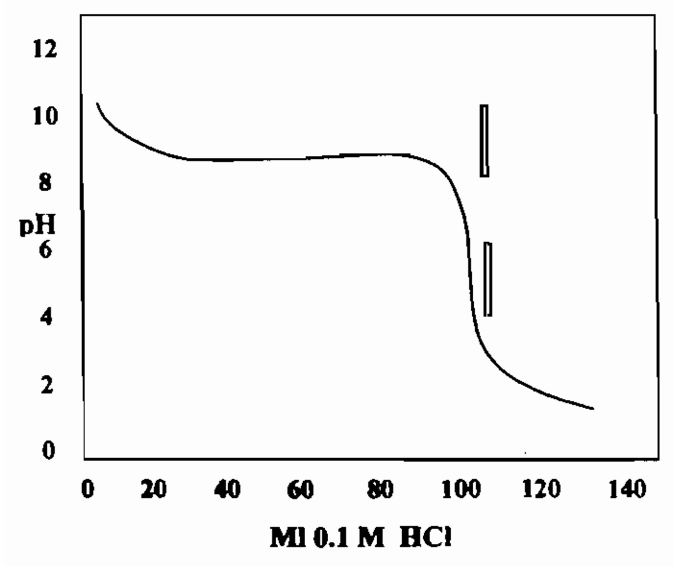
ويلاحظ من الشكل السابق أنه عندما تكون القوة العيارية للحامض والقاعدة **0.1** أو أكثر فإن مدي التغير في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بين **4 – 10** وتغطي هذه المسافة مدي الدلائل مثل الفينونفثالين أو المثيل البرتقالي وبناءً علي ذلك أياً منها يمكن أن يستخدم بنجاح في هذه الحالة ، أما إذا كانت القوة العيارية **0.001** أو أقل فإن الدليل المناسب هو البروموثيمول الأزرق فقط . وعند معايرة قاعدة بحامض قوي نحصل علي منحنيات تعد الصورة المنعكسة في مرآة المنحنيات السابقة .

وبوضع قيم الـ **pH** علي المحور الصادي وعدد المللترات من القاعدة علي المحور السيني يمكن رسم منحني التعادل لحامض ضعيف وهو حامض الخليك بوساطة قاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم كما في الشكل (2) ويتضح منه أن كلاً من الفينولفثالين والبروموثيمول الأزرق يصلح لهذا التصحيح . أما المثيل البرتقالي فلا يصلح .



شكل (2) منحني المعايرة لحامض ضعيف مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

وبوضع قيم الـــ pH علي المحور الصادي وعدد مللترات الحامض علي المحور السيني يمكن رسم منحني التعادل لقاعدة ضعيفة وهي هيدروكسيد الصوديوم بوســـاطة حامض قوي وهو هيدروكلوريك كما في الشكل (3) .



الشكل (3) منحني معايرة 100 مللتر من $0.1\ MNH_3$ مع 0.1 M HCl

" أمثلـــــة محلولـــة "

مثـــال (1)

احسب الـــ pH والـــ pOH وتركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول فيـــه التركيـــز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3}

الحــــــل :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}}$$

$$= 2 \times 10^{-12}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول = 2×10^{-12}

$$pH = -\log 5 \times 10^{-3}$$
$$= 2.3$$

$$pOH = -\log 2 \times 10^{-12}$$
$$= 11.7$$

مثـــال (2)

احسب الـــ pOH ثم احسب تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل لمحلول الـــ pH له يساوي **4.4** .

الحــــــل :

$$\because \; pH - 14 = pOH$$

$$14 - 4.4 = 9.6$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$4.4 = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$[H^+] = 3.98 \times 10^{-5}$ مول / لتر

ولإيجاد تركيز $[OH^-]$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$9.6 = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

أي أن تركيز الهيدروكسيل = 4×10^{-9}

مثـــال (3)

احسب الـــ **pH** والـــ **pOH** لكل حالة مما يأتي :-

أ- محلول حامض الهيدروكلوريك **0.01** مولاري

ب-محلول حامض الخليك مولاري ودرجة ثانية = **0.135**

ج- محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه مولاري **0.01**

د- محلول هيدروكسيد الألومونيوم تركيزه **0.01** مولاري وثانية بنسبة **0.115**

الحـــــل :

<u>الحالة (أ)</u>

حامض الهيدروكلوريك هو كامل الانحلال فيتأين في محلوله كلياً ويعطـــي **0.01** جرام – أيون .

$$[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$$

$pH = 2$

$pOH = 14 - 2 = 12$

<u>الحالة (ب)</u>

حامض الخليك حامض ضعيف التأين ، وبما أن محلول الحامض يتأين بنسبة **0.135** .

$$[H^+] = \frac{135}{100} \times 0.01$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1.35 \times 10^{-3}$$

$$= 2.87$$

$$pOH = 14 - 2.87 = 11.14$$

<u>الحالة (جـ)</u>

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتأين في محلولها تأيناً كاملاً وتعطي **0.01** جرام – أيون الهيدروكسيل .

$$[OH^-] = 0.01$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$= -\log 0.01 = 2$$

$$pH = 14 - POH$$

$$= 14 - 2 = 12$$

الحالة (د)

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف هي درجة الانحلال :

$$[\,OH^-\,] = \frac{125}{1000} \times 0.01$$

$$= 1.25 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log\ [\,OH^-\,]$$

$$= -\log\ 1.25 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

$$pH = 14 - 2.88 = 11.12$$

مثـــال (4)

احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول **0.1** عياري من حامض الخليــك فـــي درجة **25°** م إذا علمت أن ثابت تأين الحامض يساوي **1.85×10^{-5}** وإذا علمت أن **1.35 = 1085**

الحـــــل :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a = \frac{[\,H^+\,]\,[\,CH_3COO^-\,]}{[\,CH_3COO\,]} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وبما أن تركيز الهيدروجين = تركيز أيون الخلات ، وتركيز حـــامض الخليــك غيــر المتفكك يساوي **0.1** عياري تقريباً .

$$\therefore \frac{[H^+]}{1} = 1.85 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1.85 \times 10^{-6}$$

تركيز أيون الهيدروجين = جم أيون / جم $= 1.35 \times 10^{-3}$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

مثـــال (5)

إذا علمت أن **pH** لمحلول حمضي هي **4.5** احســـب **$[H^+]$** لمحلـول هـذا الحمض .

الحـــــل :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.5}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

مثـــال (6)

كيف نحول التركيز بالمول / لتر إلي التركيـــز بالعياريـــة (ع) للأحمـــاض أو القلويات .

الحـــــل :

يمكن ذلك باستخدام القانون :

التركيز بالعيارية (ع) = عدد التكافؤ (**F**) × التركيز بالمول / لتر (**C**)

وعدد التكافؤ يمثل قاعدية الحمض وهي عدد ذرات الهيدروجين (أو الهيدروكسيد) البديلة في جزيئي الحمض (القاعدة) .

مثـــال (7)

احسب الرقم الهيدروجيني **pH** لمحلول حمض الهيدروكلوريك العياري (1 ع) .

الحـــــل :

بما أن حمض **HCl** حمض قوي أحادي القاعدية فإن (1 ع) منه = 1 مولاري

ولما كان تفككه له **100 %** فإن **[H^+] = 1** مولاري كذلك فإن .

$$pH = - \log [H^+] = - \log 1 = 0$$

مثـــال (8)

احسب **pH** محلول حمض الكبريتيك الذي تركيزه **0.005** مول / لتر ؟

الحـــــل :

حمض الكبريت حمض الكبريت حمض قوي وهو ثنائي القاعدة .

ولما كانت مولاريته 5×10^{-3} مول / لتر فإن **0.005 x 2** = 0.01 ع

$$[H^+] = \alpha \times ع$$

$$[H^+] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \quad \text{مول / لتر}$$

$$pH = - \log [H^+] = - \log 10^{-2}$$

$$pH = 2$$

مثـــال (9)

احسب **pH** محلول هيدروكسيد الباريوم الذي تركيزه **0.005** مول / لتر .

الحـــــل :

هيدروكسيد الباريوم **$Ba(OH)_2$** قلوي قوي يتفكك تماماً أي

$$\alpha = 100 \% = 1$$

F هيدروكسيد الباريوم = 2 (عدد مجموعات الهيدروكسيد)

$$N = F \times C$$

$$= 2 \times 0.005 = 0.01$$

$$[OH^-] = \alpha \times N$$

$$[OH^-] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ mole / L}$$

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] \times 10^{-2} = 10^{-14} ,$$

$$[H^+] = 10^{-12} \text{ mole / L}$$

$$pH = - \log [H^+] = - \log 10^{-12} = 12$$

مثـــال (10)

أذيبت 5.8 جرام من هيدروكسيد المغنسيوم في الماء وأكمل حجم المحلول إلـــي 10 لترات فإذا علمت أن درجة تفكك القاعدة هي 38 % فاحسب pH المحلول ؟

الحــــل :

الوزن الجزيئي لهيدروكسيد المغنسيوم $Mg (OH)_2 = 24 + 2 \times 1 + 2 \times 16$
= 58

عدد المولات = $\frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{5.8 \text{ جرام}}{58 \text{ جرام}} =$ 0.1 مول

التركيز بالمول / لتر = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{0.1}{10} =$ 0.01 مول / لتر

$$N = ع = F \times C = 2 \times 0.01 = 0.02 \ N$$

$[OH^-] = \alpha \times N$

$$= \frac{38}{100} \times 0.02$$

$= 7.6 \times 10^{-3}$ مول / لتر

$$[H^+] = \frac{10^{-4}}{7.6 \times 10^{-3}} = 1.31 \times 10^{-12}$$

$pH = -\log 1.31 \times 10^{-12}$

$pH = 11.88$

مثـــال (11)

إذا علمت أن $pH = 11.2$ لمحلول قلوي احسب تركيـــز الهيدروكســيل لهــذا المحلول ؟

الحــــل :

$pH + POH = 14$

$POH = 14 - 11.2 = 2.8$

$POH = -\log [OH^-]$

$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-2.8} = 1.58 \times 10^{-3}$ M / L

مثــال (12)

احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم الذي تركيزه 0.01 مول / لتر وثابــت تأينه $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحـــل :

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1.8\times10^{-5}\times10^{-2}} = \sqrt{1.8\times10^{-7}} = 4.24\times10^{-4}\ M/L$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4.24\times10^{-4}}$$

$$= 2.35\times10^{-11}\ m/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 2.35\times10^{-11} = 10.6$$

مثـــال (13)

احسب قيمـــة ثابت الإمـــاهة K_h والـــ pH لمحلـــول فينـــولات الصوديـــــوم (C_6H_5ONa) تركيزه 1×10^{-3} مول / لتر . علماً بأن K_a لحمض الفينوليـــك = 1×10^{-10} .

الحـــل :

من خلال تطبيق القانون التالي لحساب K_h , pH

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\times10^{-14}}{1\times10^{-10}} = 10^{-4}$$

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}\log C_S$$

$$= 7 - \tfrac{1}{2}\log 10^{-10} + \tfrac{1}{2}\log 10^{-3}$$

$$= 7 + 5 - 1.5 = 10.5$$

مثـــال (14)

احسب قيمـــة ثابت الإمـــــاهة والأس الهيدروجيـــــني pH لمحلـــول مــن بروميـــد الأمونيوم NH_4Br تركيـــزه 0.5 M / L علماً بأن K_b للأمونيــا 1.8×10^{-5} .

الحــــل :

$$K_h = \frac{K_W}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5.55 \times 10^{-10}$$

$$pH = ½\, pK_w + ½\, pK_b + ½ \log C_S$$

$$= 7 - ½ \log 1.8 \times 10^{-5} + ½ \log 0.5$$

$$= 7 + [\,(½\,(-4.74\,)] - [\,(\,½\,(-0.3\,)]$$

$$= 7 - 2.37 + 0.15 = 4.78$$

مثـــال (15)

احسب قيمـــة ثابت الإمـــاهة والأس الهيدروجيـــني pH لمحلـــول مخفف من خلات الأنيلينيوم ، علماً بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ لحمض الخليك و $K_b = 4 \times 10^{-10}$ للأنيلين .

الحــــل :

$$K_h = \frac{K_W}{K_b \times K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-10}}$$

$$K_b = 1.39$$

$$pH = \tfrac{1}{2}\,pK_w - \tfrac{1}{2}\,pK_b + \tfrac{1}{2}\,pK_a$$

$$= 7 + \tfrac{1}{2}\log 4 \times 10^{-10} - \tfrac{1}{2}\log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= 7 - 4.7 + 2.37$$

$$pH = 4.67$$

" أسئلـــــة "

1- أ- ما pH المحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروجين 2.8×10^{-3} مولاري ؟ وهل المحلول حامضي أو قاعدي .

ب- ما تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي يكون الـ pOH فيه 4.17 ؟ هل المحلول حامضي أو قاعدي ؟

2- احسب الـ pH والـ pOH لكل من الحالات الآتية :

أ- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .

ب- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .

ج- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.5 جرام - أيون / لتر .

د- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 0.005 جرام - أيون / لتر .

3- احسب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل في كل مـن المحاليـل الآتية :

أ- محلول حامضي الـ pH له = 3.6

ب- محلول قاعدي الـ pH له = 8.9

ج- محلول حامضي الـ pOH له = 11.4

د- محلول قاعدي الـ pOH له = 2.8

4- احسب الـ pH والـ pOH لكل من محاليل الحوامض الآتية :

أ- حامض الهيدروكلوريك 0.1 عياري .

ب- حامض النتريك 0.01 عياري .

ج- حامض الكبريتيك 0.1 عياري .

5- احسب الـ pH والـ pOH لكل من المحاليل القاعدية الآتية :

أ- هيدروكسيد الصوديوم 0.0001 عياري .

ب- هيدروكسيد البوتاسيوم 0.005 مولاري .

ج- هيدروكسيد الصوديوم 0.00001 مولاري .

6- احسب الــ pH لمحلول 0.01 مولاري من حامض الخليك ، علماً بأن ثابت تأين الحامض في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

7- ما الــ pOH والــ pH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم عيارية 0.1 ، علماً بأن ثابت تفكك هذه القاعدة في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

8- إذا كان الــ pH لمحلول حامض الفورميك يساوي 2.85 فاحسب تركيز حامض الفورميك بدلالة تركيز الحامض غير المتأين .

9- محلول لحامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.015 مولاري أخذ منه 50 مل وزيد عليها 500 مل ماء مقطر . ما التغير الذي طرأ علي قيمة الــ pH لمحلول ؟

10- محلول من هيدروكسيد الصوديوم حضر بإذابة 0.4 جم في 10 ألتار احسب الــ pH لهذا المحلول وبين التغير في الــ pH اذا أخذ 100 مل من هذا المحلول وخفف إلي 250 مل بالماء المقطر .

11- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.0001 مولاري أضيف إلي لتر من هذا المحلول 500 مللتر من محلول 0.01 جزيئي من HCl ، هل سيصبح المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ؟

12- احسب عيارية كل مما يأتي :

أ- 37 % باللون حمض الهيدروكلوريك ، كثافته النسبية 1.18 .

ب- 70 % $HClO_4$ كثافته النسبية 1.67 .

ج- 96 H_2SO_4 كثافته النسبية 1.84 .

13- احسب حجم الحمض اللازم لتحضير 500 مل 0.1 عياري من الأحماض السابقة؟

14- احسب pH محلول حمض ضعيف HA تركيزه 5×10^{-5} مولر وثابت تأينه 1×10^{-10} ؟

15- احسب تركيز أيون الهيدروجين ورقم الـ pH لمحلول من حمض الفورميك HCOOH تركيزه 4×10^{-2} مولر إذا كان ثابت تأين الحمض 1.7×10^{-14} .

16- احسب $[H^+]$, $[OH^-]$, pH , pOH للمحاليل التالية :

أ- 0.00130 مولر HCl .

ب- 3.2×10^{-4} مولر $Ba(OH)_2$.

ج- 5.05 مولر H_2SO_4 .

17- احسب ثابت التأين لحمض ضعيف HA قيس pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.2 مولر فكان 4.87 .

18- احسب ثابت التأين لقاعدة ضعيفة أحادية الحامضية قيس الـ pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.15 مولر فكانت نتيجته 10.53 .

19- احسب pH محلول سيانيد الصوديوم NaCN تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت تأين حمض الهيدروسيانيك 2.1×10^{-9} .

20- احسب pH محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.71 مولر إذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم 1.86×10^{-5}

21- قيس pH محلول 0.05 مولر من خلات الصوديوم فوجد أنه 8.70 احسب ثابت تأين حمض الخل ؟

22- احسب pH وتركيز أيونات الهيدروكسيل في محلول من كاربونات الصوديوم تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت التأين الأول لحمض الكربونيك 4.6×10^{-7} وثابت التأين الثاني 4.4×10^{-11} .

23- عينه من كاربونات الصوديوم درجة نقاوتها 99.5 % تزن 0.1314 جرام ، لزم معايرتها 23.21 مل من حمض HCl في وجود دليل المثيل البرتقالي ، احسب عيارية حمض HCl .

24- محلول حمض HCl 0.1 عياري له pH = 1 بينما محلول حمض الخليك 0.1 عياري يكون pH = 2.88 ، ما هو حجم هيدروكسيد الصوديوم 0.1225 عياري اللازمة لمعايرة 50 مل من كلا الحمضين .

25- عينة من حمض الأكساليك النقي ($H_2C_2O_4 . 2H_2O$) تزن 0.195 جرام يلزم لمعادلتها 25.42 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم . احسب عيارية هيدروكسيد البوتاسيوم . وإذا كان لدينا عينه من حمض الأكساليك غير نقية تزن 0.2915 جرام لزم لمعادلتها 21.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم احسب النسبة المئوية لحمض الأكساليك في العينة .

26- عينة غير نقية من كاربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم تزن 0.29 جرام عويرت هذه العينة باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.1141 عياري فلزم لإتمام

المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي فكانت كمية الحمض المستخدمة هي 46.34 مل احسب النسبة المئوية لكل من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في العينة .

27- إذا كان لديك 50 مل من محلول يحتوي على حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك عوير باستخدام هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري فلزم لإتمام المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي 26.15 مل أما في وجود دليل الفينول فثالين فلزم 36.03 مل احسب عدد الجرامات من كل حمض في هذا المحلول ؟

28- عينة غير نقية تحتوي علي هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم 0.69 جرام أذيبت في الماء النقي ثم عويرت باستخدام حمض الـ HCl 0.2395 عياري فلزم لإنهاء التفاعل في وجود دليل الفينول فثالين 33.51 ثم أضيفت علي دورق المعايرة دليل المثيل البرتقالي وأكملت المعايرة بواسطة الحمض فلزم لإنهاء المعايرة 7.25 مل . احسب النسبة المئوية لكل من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم في هذه العينة .

29- احسب وارسم منحني معايرة 0.1 عياري حمض الفورميك بمحلول 0.1 عياري من هيدروكسيد البوتاسيوم . أذكر أسماء الدلائل الملائمة لهذه المعايرة . هل يمكن استعمال أزرق البروموفينول مداه (PH = 3 – 4.6) أو الأحمر المتعادلة مداه (PH = 6.8 – 8)

30- إذا علم أن ثوابت التفكك لحامض ثلاثي القاعدية H_3a هو :

$$K_1 = 1 \times 10^{-2} , K_2 = 1 \times 10^{-6} , K_3 = 1 \times 10^{-12}$$

احسب قيم pH عند نقطة التعادل الأولي والثانية عند معايرة الحمض لقاعدة قوية وأذكر أسماء الدلائل التي يمكن استخدامها لتحديد نقطة التعادل الأولي والثانية وهل يمكن معادلة الحمض حتى يتكون الملح المتعادل . ما هي pH عند نقطة التعادل الثانية إذا كان تركيز الملح الناتج 0.1 جزيئي .

31- خفف 150 مل من محلول 01. عياري هيدروكسيد الأمونيا إلي 200 مـــل ثـــم عوير باستعمال 0.1 عياري من HCl فما هي pH المحلول عند بداية المعايرة . وعند نقطة التكافؤ ؟ وما هو الدليل المناسب الذي يجب استخدامه ؟

32- احسب التغير في الـــ pH لكل حالة من الحالات التالية :

أ- إضافة 20 مل NaOH إلي 15 مل HCl 0.1 عياري

ب- إضافة 20 مل HCl إلي 15 مل NaOH 0.1 عياري

ج- إضافة 20 مل NaOH إلي 15 مل HCl 0.05 عياري

33- احسب الـــ pH لمحلول 50 مل من حمض HCl 0.05 عياري ثم بين كيـــف يتغير الـــ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من هيدروكســيد الصـــوديوم 0.05 عياري 10 مل ،50 مل ، 60 مل .

34- ما هو pH محلول 20 مل من هيدروكسيد الأمونيوم 0.15 عياري ثم بين كيف تتغير الـــ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من حمض الـــ HCl 0.15 عياري . 5 مل , 20 مل , 25 مل إذا علمت أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

35- ما هو الـــ pH محلول 25 مل حمض الخليك 0.05 عياري وبين كيف يتغيـــر المحلول عند إضافة الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 5 مل ، 25 مل ، 30 مل $(K_a = 1.8 \times 10^{-5})$

36- أخذ 50 مل من حمض الخليك 0.2 عياري ثم أضيفت إليه 50 مل ماء فقط . ما هو pH المحلول الناتج ثم احسب التغيير في pH إذا ما أضيفت 99 مـــل ، 100 مل ، 101 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري علماً بأن ثابت تأين حمض الخليك = 1.8×10^{-5}



الباب السادس

تفاعلات الأكسدة والاختزال



الباب السادس

" تفاعلات الأكسدة والاختزال "

Oxidation – Reduction Reactions

عملية التأكسد هي العملية التي ينتج عنها فقدان في واحد أو أكثر من الكترونات مادة (ذرة ، أيون أو جزيئة) . فعندما يتأكسد العنصر تتغير حالته التأكسدية (تكافؤه) إلي عدد موجب أعلي . وعامل التأكسد **Oxidizing agent** هو تلك المادة التي تكتسب الإلكترونات وهي بدورها تختزل في أثناء العملية .

أما الاختزال : فهي العملية التي ينتج عنها اكتساب المادة المتفاعلة (ذرة ، أيون ، جزيئة) واحداً أو أكثر من الإلكترونات . فعندما يختزل عنصر تتبدل حالته التأكسدية (تكافؤه) إلي قيم موجبة أصغر من السابق والعامل المختزل **Reducing agent** هو المادة التي تفقد واحداً أو أكثر من الكتروناته ويصبح مؤكسداً **Oxidized** .

تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي **Fe (III)** والقصدير الثنائي **Sn (II)** ينتج حديد ثنائي **Fe (II)** وقصدير رباعي **Sn (IV)** .

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

فإذا ما جري التفاعل بوجود حامض الهيدروكلوريك فيمكن ملاحظة اختفاء اللون الأصفر (الذي يميز الحديد الثلاثي) بسهولة مما يدل علي تحوله إلي الحديد الثنائي . وفي هذه الحالة اختزال Fe^{3+} إلي Fe^{2+} و Sn^{2+} تأكسد إلي Sn^{4+} ، والذي حدث بالحقيقة أن الـ Sn^{2+} يعطي الكترونات إلي Fe^{3+} أي حدث انتقال في الالكترونات .

2- إذا وضع الحديد في محلول كبريتات النحاس ، فإنه يتغطى بطبقة من النحاس ويتكون أيون الحديد الثنائي .

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

في هذه الحالة يعطي فلز الحديد الكترونات إلي أيون النحاس الثنائي . فيصبح الحديد متأكسداً إلي Fe^{2+} ويختزل أيون النحاس الثنائي إلي فلز النحاس .

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

3- إن عملية ذوبان فلز الزنك في حامض الهيدروكلوريك هي أيضاً عملية تأكسد واختزال

$$Zn + 2H^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

إذ اكتسب أيون الهيدروجين الكترونات أخذها من فلز الزنك ، فتحول إلي جزيئة الهيدروجين عديمة الشحنة (أي اختزال) ، في حين تأكسد فلز الزنك إلي أيونات الزنك .

ويمكن كتابة التفاعلات التي سبق ذكرها علي شكل تفاعلين منفصلين يمثل أحدهما التأكسد ويمثل الآخر الاختزال .

1- فالتفاعل بين أيون الحديد الثلاثي وأيون القصدير الثنائي .

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{2+} \quad .... (1)$$

مؤلف من اختزال الحديد الثلاثي كما يلي :

$$2Fe^{3+} + 2e^{-} \longrightarrow 2Fe^{2+} \quad .... (2)$$

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^{-} \quad .... (3)$$

وتأكسد القصدير الثنائي

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \qquad .... (4)$$

2- التفاعل بين فلز الحديد وأيونات النحاس

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

يتألف في الحقيقة من معادلة اختزال أيون النحاس

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

ومعادلة تأكسد فلز الحديد

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

فالالكترونات المنطلقات من فلز الحديد أخذهما في هذه العملية .

3- ذوبان الزنك في الحامض

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

يتضمن اختزال H^+ وتأكسد الزنك

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

وهناك كذلك أخذ أيونا الهيدروجين الإلكترونين اللذين فقدها الزنك .

وزن معادلات الأكسدة والاختزال :

Balancing of Oxidation Reduction Equation :

إن وزن المعادلة تعتمد علي معرفة عدد الإلكترونات المتبادلة فلنأخذ مثلاً التفاعل بين أيونات البرمنجنات وبيروكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .

فالمعادلات الآتية :

$$2MnO_4^- + H_2O_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3O_2 + 4H_2O$$

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 4O_2 + 6H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 7H_2O_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 6O_2 + 10H_2O_2$$

تعد شكلياً صحيحة جميعها ، فعدد الذرات والتبدلات متساوية علي الجانبين في كل هذه المعادلات . وفي الحقيقة ، فإن واحدة من هذه المعادلات (الثالثة) هي صحيحة حقاً وتعبر كمياً عن هذه العملية بصورة كافية ، فإذا ما اخترنا خطوات التأكسد والاختزال بصورة منفصلة ، فإن المعادلة الثالثة فقط تعطي عدداً متساوياً من الالكترونات في الخطوتين .

ولكي يتم وزن المعادلات التأكسدية – الاختزالية يجب أن نكتشف عدد الالكترونات التي يفقدها العامل المختزل والتي يأخذها أو يكتسبها العامل المؤكسد وهذا يسهل عمله إذا ما عرفت معادلات تفاعل نصف الخلية للمنظومة التأكسدية والاختزالية المعينة . ففي المثال المذكور آنفاً إذا ما كتبنا معادلتي نصف الخلية .

$$H_2O_2 \rightleftharpoons 2H^+ + O_2 + 2e^-$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O_2$$

فإننا نستطيع أن نري حالاً 5 جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين ستعطي 10 الكترونات والتي يأخذها أيونان من البرمنجنات ومن هذه النسبة يمكن موازنة المعادلة موازنة سهلة تامة .

وعامة أن وزن المعادلات التأكسدية – الاختزالية ينبغي أن تجري علي وفق الخطوات الآتية

1- تعيين نواتج التفاعل .

2- وضع تفاعلي التأكسد والاختزال بمعادلات تفاعل نصف الخلية .

3- اضرب كل معادلة نصف خلية بمعامل بحيث يكون كل من المعادلتين يحتوي علي نفس العدد من الالكترونات .

4- أخيراً اجمع هذه المعادلات واحذف المواد التي تظهر علي جانبي المعادلة الناتجة . ومن الممكن توضيح العمليات المذكورة بالأمثلة الآتية :-

<u>مثال توضيحي :-</u>

صف التفاعل الذي يجري بين Sn^{2+} , Fe^{3+}

أ- يجب أن نعرف بأن النواتج هي Sn^{4+} , Fe^{2+}

ب- تفاعلات نصف الخلية هي كما يأتي :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^- \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

جـ - إذا ضربنا المعادلة (1) بالعدد 2 وجمعنا المعادلتين نحصل علي المعادلة الآتية :

$$2Fe^{3+} + 2e^- + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} + 2e^-$$

والتي يمكن تبسيطها إلي :-

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الهامة :-

Importance Oxidizing and Reducing agents :

تعرض هنا عدداً من العوامل المؤكسدة والمختزلة ذات الأهمية في التفاعلات التي تمكننا من الكشف عن الأيونات وتعيينها .

أ - العوامل المؤكسدة المهمة :-

1- برمنجنات البوتاسيوم :

وهي مادة في حالتها الصلبة تعطي محلولاً مائياً بنفسجياً يميز هذه المادة . وهذه المادة مؤكسدة قوي تعمل علي وفق الـ **pH** الوسط التفاعلي .

أ - في الوسط الحامضي تختزل بواسطة 5 الكترونات .

$$MnO4^- + 8H + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +2 كما هو مبين في المعادلة السابقة . إن بعض التفاعلات المهمة التي تنجز بواسطة أيونات البرمنجنات في محيط حامضي هي :

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$

ب - في محلول وسط متعادل أو قاعدي ضعيف تختزل البرمنجنات الي ثاني أكسيد الكربون إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +4

$$2MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

وكمثال علي ذلك أيضاً تأكسد المنجنيز الثنائي .

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

ونظراً لتكوين أيون الــ H^+ فقد ينعكس التفاعل لذا يجب اســتعمال محلــول مــنظم Buffer solution يستعمل هذا التفاعل في معايرة المنجنيز وتعيينه كمياً إذ يستعمل أكسيد الزنك ZnO بوصفه منظماً .

جـ - في محلول قاعدي قوي (pH = 13 أو أكثر) تختزل البرمنجنات الى أيــون البرمنجنات بفقدان إلكترون واحد كما يأتي :

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$$

إذ يكون عدد التأكسد للمنجنيز +6 وتظهر البرمنجنات لوناً أخضر مميــزاً . فعنــدما تسخن البرمنجنات مع القلويات يحدث التفاعل الاختزالي وينطلق الأوكسجين .

$$4MnO_4^- + 4OH^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-} + 2H_2O + O_2$$

2- دايكرومات البوتاسيوم : $K_2Cr_2O_7$

وتعد هذه المادة مؤكسداً قوياً وهي مادة حمراء برتقالية في حالتها الصلبة تنتج محلولاً مائياً برتقالياً . تختزل أيونات الدايكرومات في المحلول الحامضي القلوي إلـــي الكروميوم الثلاثي كما في المعادلة الآتية :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3HCHO + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3HCOOH + 4H_2O$$

3- حامض النتريك : HNO_3

يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك علي قوة تركيـــزه ودرجـــة حـــرارة المحلول وعادة يتكون أكسيد النتروجين في عملية اكتساب ثلاثة إلكترونات .

$$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$$

إن غاز NO عديم اللون ولكنه يتفاعل مباشرة مع أوكسجين الهواء فيتكون غاز ثـــاني أكسيد النتروجين .

$$2NO + O_2 + e \longrightarrow 2NO_2$$

ويمكن سكب حامض النتريك (مزيج 1 : 1 حامض النتريك المركز والمـــاء) علـــي برادة حديد مع تسخين الخليط ، فنستطيع أن نري الحديد يعطي غاز عديم اللون .

$$Fe + HNO_3 + 3H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

يستعمل حامض النتريك المركز أو نصف المركز غالباً لإذابة الفلزات والراسب حسب التفاعلات الآتية :

$$3Ag + HNO_3 + 3H^+ \longrightarrow 3Ag^+ + NO + 3H_2O$$

$$3CuS + 2HNO_3 + 6H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} 3S + 2NO + 4H_2O$$

ونظراً لأن حامض النتريك تحت الظروف التي تجري فيها هذه التفـــاعلات لا يكـــون متفككاً كلياً نستعمل الصيغة HNO_3 في المعادلات المذكورة آنفاً .

4- الهالوجينات : I_2 , Br_2 , Cl_2

يعتمد فعل الهالوجينات علي تحول جزيئاتها المتعادلة بطريقة كهربائيـــة الـــي أيوناتها بتقبلها للإلكترونات

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

$$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

تقل القدرة التأكسدية للهالوجينات بزيادة الكتلة الذرية النسبية لها فاليود مؤكسد معتـدل في حين يعمل أيون اليود غالباً بوصفه مختزلاً . وفيما يأتي عدداً من التفاعلات التـي تستعمل في التحليل نذكر

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

$$Br_2 + ASO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow AS_4^{3-} + 2Br^- + 2H^+$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I$$

5- الماء الملكي : Aqua Regia

إن الماء الملكي مزيج من ثلاثة حجوم من حامض الهيـدروكلوريك المركـز وحجم واحد من حامض النتريك المركز وهو عامل مؤكسد قوي ، قادر علـي أكسـدة الفلزات النبيلة وإذابتها **Noble Metals** كالذهب والبلاتين . وتأثيره علـي أسـاس تكوين الكلور كما في المعادلة المبسطة الآتية :

$$HNO_3 + 3HCl \longrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

وفي الحقيقة تتكون نواتج أكثر في إثناء العملية فمثلاً يكون كلوريد النترزيـل ويمكـن الكشف عنه بسهولة ، يمكن التعبير عن انحلال الذهب بالمعادلة الآتية :

$$3HNO_3 + 6HCl + 2Au \longrightarrow 3NOCl + 6Cl^- + 2Au^{3+} + 6H_2O$$

6- فوق أكسيد الهيدروجين : H_2O_2

يعمل فوق أكسيد الهيدروجين بوصفه عاملاً م‌ؤكسداً وعاملاً مختـزلاً فعملـه التأكسدي يقوم علي أساس اكتساب إلكترونين في محيط حامضي كما توضحه المعادلة الآتية :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$

أما عمله بوصفه مختزلاً ، فإنه يقوم علي أساس إطلاق إلكترونين وغاز الأوكسجين

$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

إن عمل فوق أكسيد الهيدروجين التأكسدي – الاختزالي يعتمد نسبياً علي القوة التأكسدية النسبية أو القوة الاختزالية النسبية للمواد التي تتفاعل معه وعلـي الأس الهيـدروجيني pH للمحلول مثلاً مع فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

وهو يستطيع أن مؤكسداً في وسط قاعدي أيضاً فمثلاً المحلول القاعدي المحتوي علـي كروميوم ثلاثي يمكن أن يتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلي الكروم الرباعي .

$$3H_2O_2 + 2Cr(OH)_4^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+ + 6H_2O$$

كذلك يمكن إنجاز الاختزال بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محـيط حامضـي أو محيط قاعدي .

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^{3+} + 6H \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$3H_2O_2 + 2Au^{3+} \longrightarrow 2Au + 3O_2 + 6H^+$$

$$H_2O_2 + 2[\ Fe(N)_6\ ]^{3-} \longrightarrow [\ Fe(CN)_6\ ]^{4-} + 2H^+ + O_2$$

ب – العوامل المختزلة المهمة :-

1- ثاني أكسيد الكبريت SO_2 أو حامض الكبريتوز H_2SO_3 :

عندما يذاب SO_2 في الماء يكون حامض الكبريتوز الذي هو مختـــزل قـــوي ويقوم علي أساس تحول أيون الكبريت SO_3^{2-} Sulphite إلـــي أيـــون الكبريتـــات Sulphate إذ يتحول العدد التأكسدي للكبريت مـــن +4 إلـــي +6 وعليـــه ينطلـــق الكترونات في العملية :

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

يستعمل الكاشف أحياناً بزيادته علي شكل كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 إلي المحلـــول المخصص المراد اختزاله واليك عدداً من التفاعلات مع الـــ SO_3^{2-} .

$$SO_3^{2-} + 2Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 2H^+$$

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2-} + Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$SO_3^{2-} + ASO_4^{3-} \longrightarrow SO_4^{2-} + ASO_3^{2-}$$

2- كبريتيد الهيدروجين H_2S :

يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين محلوله المائي المشبع بوصفة مرســـباً فـــي التحليل الوصفي غير العضوي فإذا وجدت أيونات مؤكسدة في المحلول مثل $Cr_2O_7^{2-}$ أو MnO_4^- أو Fe^{3+} أو ASO_4^{3-} أو مواد مثل HNO_3 أو Cl_2 فإنها تعاني تأكســـداً فيتكون عنصر الكبريت S .

$$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S + 2e^-$$

وإن رواسب الكبريتيدات المتكونة ستحتوي لذلك علي الكبريت الحر . وإن المعـــادلات الآتية توضح هذه الحالة .

$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$H_2S + 2Fe^{3+} \longrightarrow S + 2Fe^{2+} + 2H^+$$

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow S + 2Cl^- + 2H^+$$

$$3H_2S + 2HNO_3 \longrightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$$

3- حامض الهيدرو ايوديك HI (أيون الأيوديد I) :

إن أيون الأيوديد يختزل عدداً من المواد ويتأكسد بدوره إلي اليود

$$2I \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

إذ يتغير العدد التأكسدي لليود من -1 إلي الصفر .

يزاد أيون الأيوديد غالباً علي شكل KI ويجري الاختزال بـــ I^- كما يأتي :

$$6I^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

$$6I^- + CrO_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2Cr^3 + 7H_2O$$

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5I_2 + 8H_2O$$

إذا ما حمض محلول KI بحامض الهيدروكلوريك المركز وترك المحلـــول معرضـــاً للهواء فإنه يتحول إلي اللون الأصفر ببطء .

$$4I^- + O_2^- + 4H^+ \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

4- كلوريد القصديروز $SnCl_2$:

إن أيون القصدير الثنائي Sn^{2+} مختزل قوي أمين ، إذ يتأكسد إلي القصـــدير الرباعي Sn^{4+} وذلك بفقدان إلكترونين .

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

إن الأمثلة الآتية توضح الاختزالات بالقصدير الثنائي :

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \longrightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$$

$$Sn^{2+} + Hg_2Cl_2 \longrightarrow Sn^{4+} + 2Hg + 2Cl^-$$

$$Sn^{2+} + Cl_2 \longrightarrow Sn^{4+} + 2Cl^-$$

$$Sn^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + Fe^{2+}$$

يتأثر محلول $SnCl_2$ بالأوكسجين الجوي فيتأكسد متحولاً إلي القصديريك

$$2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$$

ولذلك لا يمكن حفظه معروضاً بالهواء .

5- الفلزات كالحديد والألومونيوم والزنك :

تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وإن فعلها يعود إلي تكـــوين أيوناتها وإطلاق الكترونات أي أنها تتحول من أوطأ حالة تأكسد (تكافـ) لها أيوناتها .

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 2e^-$$

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

ويمكن استعمال الزنك مثلاً عاملاً مختزلاً في كل من المحــيط الحامضـــي والمحــيط القاعدي .

$$3Zn + 2Sb^{3+} \longrightarrow 2Sb + 3Zn^{2+}$$

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_3^{2-} + NH_3$$

$$Zn + NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + NO_2^- + H_2O$$

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Fe^{2+}$$

$$Fe + Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

إن التفاعلات التي يحدث فيها ذوبان الفلزات في الحوامض أو القلويات هي أيضاً عملية اختزال للكواشف المذيبة كما في :

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$$

$$2Al + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$$

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow [\,Zn(\,OH\,)_4\,]^{2-} + H_2$$

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \longrightarrow [\,Al(\,OH\,)_4\,]^- + 3H_2$$

مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة :-

Equivalent Weight of Oxidizing and Reducing Agents :

إن مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة هو المول مقسوم علي عدد الالكترونـــات التي يكتسبها أو يفقدها مول واحد في التفاعل مثلاً

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

المكافئ لـ MnO_4^- هو $\frac{MnO_4^{-4}}{5}$ أو $\frac{KMnO_4}{5}$

الوزن المكافئ للبرمنجنات = $\frac{\text{الوزن الجزئي للبرمنجنات}}{5}$

وللتفاعل

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

الوزن المكافئ للبرمنجنات في هذا التفاعل = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$

وللتفاعل

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + H_2O$$

الوزن المكافئ = $\frac{Cr_2O_7}{6}$

مكافئ دايكرومات البوتاسيوم = $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$

وللتفاعل

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

المكافئ للحديدوز = $\frac{FeSO_4}{1}$

المكافئ لـ $FeSO_4$ = $\frac{\text{الوزن الجزئي لـ } FeSO_4}{1}$

وللتفاعل

$$Cr_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e^-$$

أيون الأوكزالات

الوزن المكافئ للأوكزالات = $\frac{C_2O_4^{2-}}{2}$

مكافئ $H_2C_2O_4$ = $\frac{H_2C_2O_4}{2}$

وللتفاعل

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H + 2e^-$$

فإن الوزن المكافئ للكبريتيت = $\frac{SO_3^{2-}}{2}$

أما مكافئ كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 = $\frac{\text{الوزن الجزئي لـ } Na_2SO_4}{2}$

وتعتمد الطريقة الأخرى لحساب الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة أو مـــادة علـــي معرفة التغير في عدد التأكسد **Oxidation Number** أو حالة التأكسد أو التكـــافؤ . أن عدد التأكسد هو عدد يدل علي مقدار التأكسد أو الاختزال المطلـــوب لتحويـــل ذرة واحدة من ذلك العنصر من الحالة الحرة **Free state** إلي الحالة التي توجد في ذلـــك المركب . فإذا كان التأكسد ضرورياً لإحداث التغير يكون عدد التأكسد موجباً وإذا كان الاختزال هو الضروري يكون عدد التأكسد سالباً .

وتنطبق القواعد التالية لإيجاد أعداد التأكسد :

1- يكون عدد التأكسد للعناصر في حالتها الحرة أي غير المتحدة ، صفراً .

2- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا قسم من الهيدريدات) مساوياً إلي **+1** .

3- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عداه في البيروكسيداتية) مساوياً إلي **-2** .

4- يكون عدد التأكسد للفلز المتحد (عدا الهيدريدات) عادةً موجباً .

5- يكون عدد التأكسد للجذر أو الأيون مساوياً إلي شحنته الكهربائية .

6- عدد التأكسد للمركبات دائماً صفر ويعين بجمع أعداد التأكسد للذرات المنفـــردة مضروب كل منها بعدد ذرات العنصر في جزيئة ذلك المركب .

يعين مكافئ مادة مؤكسدة بالتغير الذي يحدث في عدد التأكســد الــذي يعانيـــه العنصر المختزل وهي كمية المؤكسد التي تدخل في تغير واحد في عدد التأكسد فمــثلاً في الاختزال الاعتيادي لبرمنجنات البوتاسيوم بوجود حامض الكبريتيك المخفف إلـــي ملح المنجنيز الثنائي :

$$K^{1+}Mn^{7+}O_4^{8-} \longrightarrow Mn^{2+}S^{6+}O_4^{8-}$$

التغير في عدد التأكسد للمنجنيز هو مــن +7 إلـــي +2 وعليـــه فـــإن مكـــافئ برمنجنات البوتاسيوم يكون **1/5** مول منه وبصورة مماثلة فإن اختـــزال دايكرومـــات البوتاسيوم في محلول حامضي .

$$K_2^{2+}Cr_2^{12+}O_7^{14-} \longrightarrow Cr_2^{6+}(SO_4^{6-})_3$$

إن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكروميوم هو مـــن +12 إلـــي **+6** وإن مقدار التغير هو 6 وحدات اختزالية وعليه فإن مكافئ دايكرومات البوتاسيوم هــو **1/6** مول ولإيجاد مكافئ مادة مؤكسدة نقسم كتل المواد علي عدد التغير في عـــدد التأكســد بالمول الذي يعانيه عدد من العناصر في المادة .

وبالطريقة نفسها يعين الوزن المكافئ لمادة مختزلة بالتغير في عدد التأكسد الذي يعانيه العنصر المتأكسد في تلك المادة . فلاستخراج مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز الذي يتأكسد إلي كبريتات الحديديك .

$$2Fe^{2+}SO_4^{2-} \longrightarrow Fe_2^{6+}(SO_4)_3^{6-}$$

إذ التغير في عدد التأكسد بمول من الحديد هو من +2 إلي +3 أو بوحدة واحدة من التأكسد ، وعليه فإن مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز هو مول واحد . ولنأخذ التفاعل المهم الآخر وهو تأكسد حامض الأكساليك إلي ثاني أكسيد الكربون والماء .

$$H_2^{2+}C_2^{6+}O_4^{8-} \longrightarrow 2^{4+}CO_2^{4-} + H_2O$$

فإن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكربون هو من +6 إلي +8 أي بوحدتين من وحدات التأكسد ولذلك فإن مكافئ حامض الأكساليك هو **1/2** مول . وعلي العموم يمكن أن يقال :

1- إن مكافئ عنصر يشترك في تفاعل تأكسدي – اختزالي هو كتلته الذرية مقسومة علي التغير في عدده التأكسدي .
2- عندما تعاني ذرة في جزيئة معقدة تغيراً في عدد التأكسد (عملية تأكسد أو اختزال) فإن مكافئ المادة هو المول مقسم علي التغير في عدد التأكسد للعنصر المؤكسد أو المختزل . فإذا وجد أكثر من ذرة للعنصر المتفاعل فإن المول يقسم علي التغير الكلي في عدد التأكسد .

والجدول التالي يبين بعض العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة .

جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة المهمة المستعملة في الأغراض التحليلية

المادة	العنصر أو الجذر المتفاعل	عدد التأكسد للعنصر الفعال	نوع الاختزال	عدد التأكسد الجديد	النقصان في عدد التأكسد	الالكترونات المكتسبة
$BMnO_4$ حامضي	MnO_4^-	7+	Mn^{2+}	2+	5	5
$BMnO_4$ متعادل	MnO_4^-	7+	MnO_2	4+	3	3
$BMnO_4$ قاعدي	MnO_4^-	7+	MnO_4	6+	1	1
$K_2Cr_2O_7$	Cr_2O_7	6+	Cr^{3+}	3+	3	3
HNO_3 مخفف	NO_3^-	5+	NO	2+	3	3
HNO_3 مركز	NO_3^-	5+	NO_2	4+	1	1
Cl_2	Cl	0	Cl^-	1-	1	1
Br_2	Br	0	Br^-	1-	1	1
I_2	I	0	I^-	1-	1	1
$1HNO_3:3HCl$	Cl	0	Cl^-	1-	1	1
H_2O_2	O_2	1-	O^{2-}	2-	1	1
Na_2O_2	O_2	1-	O^{2-}	2-	1	1
$KClO_3$	ClO_3^-	5+	Cl^-	1-	6	6
KIO_3	IO_3^-	5+	I^-	1-	6	6
$NaOCl$	OCl^-	1+	Cl^-	1-	2	2
Na_2SO_4	SO_3^{2-}	4+	SO_4^{2-}	6+	2	2
H_2S	S^{2-}	2-	S°	0	2	2
$FeSO_4$	Fe^{2+}	2+	Fe^{3+}	3+	1	1
$H_2C_2O_4$	$C_2O_3^{2-}$	3+	CO_2	4+	1	1
Na_3ASO_3	ASO_3	3+	ASO_4^{2-}	5+	2	2

إننا الآن في موقف يمكننا أن نفهم بوضوح أكثر سبب تغير مكافئات عدد من المــواد بتغير التفاعلات سنأخذ مثالين مألوفين لغرض التوضيح .

إن المحلول الاعتيادي لكبريتات الحديدوز الثنائي $FeSO_4 . 7H_2O$ له مكافئ 1 مول عندما يستعمل لمختزل أما مكافئه عند استعماله كمرسب مع محلول الأمونيا فهــو ½ مول .

مثـــــال :

كم جراماً من المواد المؤكسدة الآتية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منها .

أ- $K_3Fe(CN)_6$

ب- $KMnO_4$ بوجود حامض وبوجود قاعدة .

جـ - $K_2Cr_2O_7$

د - $KbrO_3$

الحـــــل :

أ- $K_3Fe(CN)_6$ يعطي هذا الملح في المحلول المائي أيونات الفيريسيانيد التي تختزل إلي أيونات (الفيروسيانيد)

$$[\,Fe\,(CN)_6^{3-}\,] + e^- \longrightarrow [\,Fe\,(CN)_6^{4-}\,]$$

وعليه فالتغير في العدد التأكسدي للحديد هو من +3 إلي +2

$$\frac{K_3Fe(CN)_6}{1.0} = 0.329$$ جم

ب- $KMnO_4$ بوجود حامض يختزل إلي أيونات المنجنيز .

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

فالتغير في العدد التأكسدي للمنجنيز هو من +7 إلي +2

الوزن المليمكافئ $\frac{KMn_4}{5000}$ $= 0.0316$ جم

وتختزل البرمنجنات في المحلول القاعدي إلي MnO_2 يتغير في عدد التأكسد مقـــداره من +7 إلي +4

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

وعليه فالوزن المكافئ هو ⅓ الوزن الجزيئي

جـ - $K_2Cr_2O_7$

تختزل أيونات الدايكرومات اعتياديا إلي أيونات الكروميك

$$Cr_2O_7^- + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^- + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} 7H_2O$$

والتغير في العدد التأكسدي لكل ذرة كروم هو 3 (من +6 إلي +3) أو أن التغير في أيونات الكرومات يكون 6 وعليه

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6000} = 0.049$$

د - $KbrO_3$

تختزل البرومات إلي البروميد فيتغير العدد التأكسدي للبروم من +5 إلي -1 أو أن مقدار التغير هو 6 .

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

$$\frac{KBrO_6}{6000} = 0.0278$$ جم

ولما كان تركيز المحاليل في التسحيحات التأكسدية – الاختزالية مماثلاً لتلك التي في التسحيحات الحامضية القاعدية ومبيناً علي أساس مكافئ الهيدروجين فإن الطرق العامة للحسابات تكون متماثلة وهكذا فإن محلولاً عيارياً واحداً من العامل المؤكسد سيؤكد بالضبط ليتراً واحداً من محلول عياري لمادة مختزلة أو ليترين من محلول نصف عياري وعليه تطبق نفس الصيغة الحسابية الآتية :

العيارية × الحجم بالمللترات × الوزن المليمكافئ = الوزن بالجرامـــات ع × مــل × المليمكافئ = ع × وزن المادة المجهولة

$$mls \times N_s \times meq\ wt_x = gram_x$$

وعليه فإن النسبة المئوية للمادة في النموذج المأخوذ للتحليل

$$\%\ X = \frac{mls \times N_s \times meq\ Wt_x}{wt.of\ sample} \times 100$$

النسبة المئوية للمادة المجهولة = (وزن المادة المجهولة ÷ وزن النموذج المأخوذ للتحليل) × 100

(حجم المحلول القياسي (مل) ×عيارية المحلول القياسي× الوزن المكافئ للمادة المجهولة) ÷ وزن النموذج المأخوذ للتحليل

نظرية الأكسدة والاختزال العيارية : Theory of Redox Titratons

تغير جهد القطب في أثناء معايرة مادة مختزلة بمادة مؤكسدة . وفي حالة المعايرة التأكسدية يمكن أن نأخذ أولاً مثالاً علي ذلك حالة بسيطة من هذا النوع من التفـــاعلات التي تتضمن تبدلاً تكافئيا فقط في الأيونات ، ولا تعتمد نظرياً علي تركيز الهيدروجين والمثال الملائم لهذه الأغراض التوضيحية معايرة 100 سم^3 من محلول **N Fe (II) 0.1** مع سيريوم **0.1 N** بوجود حامض الكبريتيك المخفف .

إن معادلة التفاعل التأكسدية الاختزالية لهذا التفاعل هي

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

إن الكمية التي تقابل $[H^+]$ في المعايرات الحامضية القاعدية هنا هي النسبة $\frac{[OX]}{[Red]}$ حيث يوجد عندنا هنا منظومتان من هذا النوع هما :

$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ وقطب أيوني .... (1)

$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ وقطب أيوني .... (2)

وإذا طبقنا معادلة نرنست علي المنظومة (1) عند درجة 25 م° تكون قيمة جهد القطب لها كما يأتي :-

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ومن جداول جهود الأقطاب القياسية نجد أن $E_1 = 0.75$ فولت وعليه تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

يكون جهد القطب بالطريقة نفسها للمنظومة (2) كما يأتي

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

ويكون ثابت التوازن لهذا التفاعل

$$\text{Log } K = \log \frac{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{1}{0.059}\,(1.45 - 0.75)$$

$$= 11.84$$

أو أن :

$$K = 7 \times 10^{11}$$

وتدل قيمة ثابت التوازن الايجابية العالية علي أن التفاعل يجــري بصــورة تامــة وكاملة وهو صالح لإجراء المعايرة والتعين الكمي للحديد .

في أثناء زيادة محلول سيريوم (IV) إلي أن تصل إلي نقطة التكافؤ يكون تأثيره هو في أكسدة الحديد الثنائي وبالنتيجة تبدل النسبة .

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

فعند زيادة 10 سم^3 من محلول الكاشف المؤكسد وهو محلول Ce^{4+} إلي 100 سم^3 من محلول الحديد الثنائي يصبح الحجم الكلي 110 سم^3 وعليه فإن تركيز Fe^{3+} المتكــون يكون :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_2 = \frac{10 \times 0.1}{110}$$

وتركيز $[Fe^{2+}]$ المتبقي بعد التفاعل مع 10 سم^3 من محلول السيريوم

$$Fe^{2+} = \frac{90 \times 0.1}{110}$$

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

وعليه فإن :

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{10 \times 0.1}{110}}{\frac{90 \times 0.1}{110}}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{10}{90}$$

$$= 0.75 - 0.059$$

$= 0.69$ فولت

وبالطريقة نفسها نحسب E_1 عند زيادة **20** مل من محلول السيريوم الرباعي إذ تكون

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{20}{80}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{1}{4}$$

ونستمر بزيادة محلول السيريوم وحساب الجهد فعند زيادة **50** مل من المحلول المؤكسد تكون :

$E_1 = E_2^o = 0.75$ فولت

وعند زيادة **90** سم ^{3} تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{90}{10}$$

$= 0.87$ فولت

وعند زيادة 99 سم ^{3} من المحلول المؤكسد تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \ \log \ 99$$

$= 0.87$ فولت

وعند زيادة 99 سم ^{3} (أي قبل نقطة التكافؤ بـــ 0.1 سم^3) تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \ \log \ \frac{99}{0.1}$$

$= 0.93$ فولت

أما عند نقطة التكافؤ أي زيادة 100 سم^3 من محلول السيريوم الرباعي إلي 100 سم^3 من محلول الحديد الثنائي فيكون

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

ويحسب جهد القطب كما يأتي :

$$E = \frac{E^1{}_0 + E^2{}_0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2}$$

$= 1.10$

وبعد هذه النقطة فإن الاستمرار في زيادة محلول السيريوم الرباعي يعني زيادة نســبة $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ فإذا كان حجم المزاد من المحلول المؤكسد هو 100.1 سم^3 فإن المتبقــي من حجم Ce^{4+} هو 0.1 سم^3 وإن تركيزه عندئذ يكــون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ مــن إســتخدام القانون .

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

أما حجم Ce^{3+} فيكون $\frac{0.1\times0.1}{100.1}$ ومن ثم فإن

$$E_2 = E_2^{o} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}}{\frac{100 \times 0.1}{100.1}}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{0.1}{100}$$

$$= 1.27 \quad V$$

وعند زيادة 101 سم [3] تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.059 \log \frac{1}{100}$$

$$= 1.33 \quad V$$

وعند إضافة 110 سم[3] تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log 10$$

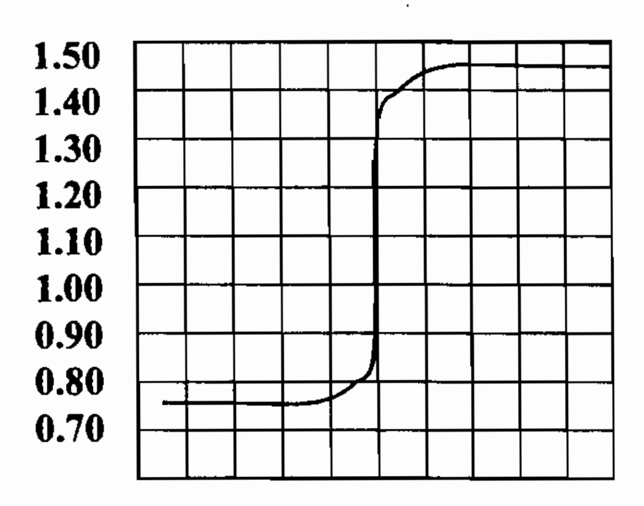
$$= 1.33 \quad V$$

وعند زيادة 101 سم [3] تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{90}{100}$$

$$= 1.45 \quad V$$

ومن ربط العلاقة بين الحجوم المزادة من محلول الكاشف المؤكسد وقيم جهود الاختزال المحسوبة نحصل علي الشكل التالي



الشكل رسم يبين معايرة 100 سم[3] من محلول 0.1 MFe[2] مقابل محلول 0.1 M Ce

ولغرض استنتاج الصيغة الرياضية التي مر ذكرها لحساب جهد القطب عند نقطة التكافؤ نتبع ما يأتي :

فللتفاعل التأكسدي الاختزالي .

$$aox_1 + bRed_{11} \text{ - - - - - - } box_{11} + Red_1$$

حيث a , b عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في الحالتين يكون الجهد عند نقطة التكافؤ .

$$E_0 = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a+b}$$

حيث أن E_1^0 تعود للـ $[OX_1 : Red_1]$ والـ E_2^0 تعود لـ $[OX_{11} : Red_1]$
وأنه لمن المرغوب أن نحسب تركيز الحديد الثنائي في النقاط الواقعة بجـوار نقطـة التكافؤ فعند زيادة 99.9 سم ^{3} من محلول Ce (IV) نجد أن المتبقي من

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \times 0.1}{199.9}$$

$$= 5 \times 10^{-5} \text{ Mole / l}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 4.3$$

وإن التركيز عند نقطة التكافؤ تحدد بما يأتي :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt{K} = \sqrt{7 \times 10^{11}}$$

والآن بما أن $[Fe^{3+}] = 0.05$ N وعليه فإن

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \times 10^{-2}}{8.5 \times 10^{5}} = N \times 6 \times 10^{-8}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 7.2$$

وعند زيادة 100.1 سم ^{3} من محلول Ce^{4+} يكون جهد الاختزال 1.27 فولت ويكـون تركيز محلول Fe^{3+} غير متغير عملياً عند 5×10^{-2} N ونستطيع حسـاب تركيـز Fe^{2+} بدقة كافية لأغراضنا من المعادلات الآتية :

$$E = E_1^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$1.27 = 0.75 + 0591 \ \log \frac{5\times10^{-2}}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$pFe^{2+} = 10$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 10$$

وهكذا فإن pFe^{2+} تتغير عن 4.3 إلي 10 بين 0.1 % قبل و 0.1 % بعد نقطة التكافؤ ، إن هذه المقادير ذات أهمية في اختيار الدلائل لاكتشاف نقطة التكافؤ .

ومن الواضح أن التغير الحاد في الجهد حوالي نقطة التكافؤ يعتمد علي الجهود القياسية لمنظومتي التأكسد والاختزال المتعلقتين ببعضها وعلي ثابت التوازن للتفاعل وهو معتمد علي التركيز ما لم تكن صغيرة جداً .

الأدلة الذاتية : Self – Indicators

يمكن استعمال برمنجنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً ، حيث يزول لون البرمنجنات قبل نقطة التكافؤ وذلك لاختزال البرمنجنات إلي أيون المنجنيز الثنائي ، ولكن بزيادة قطره زائدة بعد نقطة التكافؤ يتخذ المحلول لوناً قرمزياً أو أرجوانيا واضحاً ، ويستعمل اليود (I_2) ولون كبريتات السيريك لتمييز نقطة التكافؤ .

ولكن التغيير في لون هذه المحاليل ليس قوياً كما في حالة برمنجنات البوتاسيوم . ومن عيوب هذه الطريقة وجود كمية زائدة من المادة المؤكسدة عند نهاية التسحيح .

الأدلة الخاصة : **Specific – Indicators**

تعد الدلائل الخاصة مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع أحدي مواد المعايرة مثل النشا الذي يكون معقداً أزرق اللون مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعـود بوجوده كما يسلك أيون الثايوسيانات SCN^- بوصفه دليلاً خاصاً في معايرة الحديـد **(III)** إذ يكون SCN^- مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديـد **(III)** ويختفـي بزيـادة الحديد **(III)** لاختزاله إلي الحديد **(II)** .

الأدلـة الخارجية : **External – Indicators**

تستعمل هذه الدلائل فيما يسمي بالاختبار النقطي **Spot test** وذلـك عنـدما لا يتوفر دليل داخلـي **Internal indicator** ملائـم مثـلاً أيـون الفيريسـيانيد **Ferri-cyanide ion** المستعمل لاكتشاف أيون الحديدوز بتكوين سـيانيد الحديـديك الحديدوزي الأزرق علي صفيحة اختبار **Spot plate** خارج إناء التسحيح .

أدلة الأكسدة و الاختزال : **Oxidation - Reduction Indicators**

وهي الدلائل التي تعاني نفسها تأكسداً واختزالها في أثناء عملية المعايرة فيكـون لها لون خاص في حالة التأكسد ولون آخر في حالة الاختزال وهي أنواع من المـواد العضوية أو تكون حوامض ضعيفة يمكن أن نرمز لها بـ **In** وتمثل بوصفها مجموعة تأكسدية اختزالية بما يأتي :

$$In^{+} + e^{-} \rightleftharpoons In$$

إذ يظهر من المعادلة أن الكتروناً واحداً اكتسب كما أنه لم يدخل أيون الهيدروجين في هذا التفاعل ولنفترض أن لوني الشكل المؤكسد والشكل المختزل مختلفان كما هو مشار إليه في المعادلة المذكورة آنفاً .

إن معادلة الجهد لمثل هذه المنظومة هي :

$$E = E_1^o - 0.059 \ \log \frac{[In]\, B \text{ لون}}{[In^+]\, A \text{ لون}}$$

إذ أن E_1^o هي الجهد القياسي لمزدوج الدليل ، ومن المعلوم أن العين البشرية لا تميز لونين في مزيج إلا إذا كان أحدهما عشرة أضعاف الآخر ولنفترض أن النسبة $\frac{[In]}{[In^+]}$ هي $\frac{10}{1}$ فإن العين لا تري إلا اللون B . أما إذا كانت النسبة $\frac{1}{10}$ فإن العين لا تري إلا اللون A أي أنه لرؤية اللون B فإن :

$$E = E_1^o - \frac{0.059}{1} \log \frac{10}{1} = E_1^o - 0.059$$

ولرؤية اللون A فإن :

$$E = E_1^o - 0.059 \ \log \frac{10}{1} = E_1 + 0.059$$

وبالطرح ينتج أن

$E^o = \pm : 12 \times 0.059 = \pm 0.12$ V فولت

ولذا فإن تغيراً في الجهد مقداره **0.12** فولت مطلوب للحصول علي تبديل لون الدليل ويسمي الجهد الذي يتم عنده التبدل للون الدليل بالجهد الانتقالي :

وإن الجدول الآتي يضم عدداً من الأدلة التأكسدية الاختزالية الحقيقية والتبدلات اللونية لها والجهود الانتقالية **Transition – Potentials** لمزدوج الدليل .

الدليل	الاسم الإنجليزي	لون الاختزال	لون التأكسد	فولت	الظروف
فينوسافرانين	Phenosafranine	عديم اللون	أحمر	0.28	1 M حامض
رباعي السلفونات النيلي	Indigoterasule fonate	عديم اللون	أزرق	0.36	1 M حامض
أزرق المثيلين	Methylene Blue	عديم اللون	أزرق	0.53	1 M حامض
ثنائي فنيل الأمين	Diphenylamine	عديم اللون	بنفسجي	0.76	حامض الكبريتيك
ثنائي فنيل أمين حامض السلفونيك	Diphenylamine sulfonic	عديم اللون	أحمر بنفسجي	0.85	حامض مخفف
ثنائي مثيل الفيروين	5,6-Dimethyl ferroin	عديم اللون	أحمر بنفسجي	0.97	حامض الكبريتيك 1 M
اريوجلوسين	Erioglucine A	أصفر مخضر	أحمر مزرق	0.98	0.5 M H_2SO_4
فيروين	Ferroin	أحمر	أزرق فاتح	1.11	1 M H_2SO_4
نتروفيروين	Nitroferroin	أحمر	أزرق فاتح	1.25	1 M H_2SO_4

اختيـــار الدليـــل :-

من الواضح أن الدليل يجب أن يغير لونه عند أو قريبـة جهـد نقطـة التكـافؤ **Equivalance Potential** فإذا كان التسحيح ملائماً فإنه يعطي تبدلاً حاداً في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافياً ليؤدي إلي تغير لون الدليل .

إن المثالين الآتيين يوضحان الأسلوب الذي يجب إتباعه لاختيار الدليل المناسب .

مثـــال 1 :-

أي دليل يجب أن ينتقي لتسحيح الحديد بمحلول كبريتات السيريوم ؟

إن جهد نقطة التكافؤ لهذا التفاعل هي **1.19** فولت (وذلك من المنحني العياري)

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} ------ Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

إذ أن الجهد عند نقطة التكافؤ تكون

$$\mathbf{E}_{\mathbf{Ep}} = \frac{n_1 E_1{}^0 + n_2 E_2{}^0}{n_1 + n_2}$$

إذ أن (n_1 و n_2 عدد الالكترونات لكل حالة) ويساوي كل منها إلي واحد

$$\mathbf{E}_{\mathbf{Ep}} = \frac{E_1{}^0 + E_2{}^0}{L + L}$$

$$= \frac{E_1{}^0 + E_2{}^0}{2} = \frac{0.74 + 1.45}{2}$$

$$= \mathbf{1.11} \text{ فولت}$$

وعلي وفق ذلك يجب أن نعود إلي جدول الدلائل التأكسدية الاختزالية ونختـار الـدليل الذي له جهد انتقالي يقرب من هذه القيمة ومنه نجد أن الجهد الانتقالي للفيريـون هـو المناسب والحقيقة أن الفيريون ذو الجهد الانتقالي **1.11** فولت يستعمل عادة لمثل هـذا التسحيح .

تجري هذه المعايرة عادة في محيط من حامض الكبريتيك وإن جهد المنظومـة يمكن حسابه باستعمال الجهود الفورمالية ولذا فإنه عند نقطة التكافؤ فـي مثـل هـذه الظروف

$$\mathbf{E}_{\mathbf{EP}} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = \mathbf{1.06 \ V} .$$

وهكذا فإن الجهد الانتقالي للفريون أقرب إلي هذه القيمة من النيتروفيريـون . إن **الجهد القياسي للفيريون هو 1.06 فولت ولكن التبدل اللوني له يحدث عند 1.11 فولت.**

مثـــال 2 :-

ما قيمة الجهد الانتقالي لدليل يبدل لونه عند تأكسد كل أيون الحديدوز عـــدا **0.1** % إلي أيون الحديديك ؟

يمكن حساب قيمة الجهد الانتقالي من المعادلة

$$\mathbf{E = E^0 - 0.059\ \log\ \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}}$$

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1}{1000}$$

$$\mathbf{E = 0.77 - 0.059\ \log\ \frac{1}{1000}}$$

$$\mathbf{E = 0.77 + 0.18 = 0.95\ \ V}$$

إن هذه القيمة للجهد الانتقالي تتفق مع قيم الجهود الواقعة قرب نقطة التكافؤ فـــي منحني تسحيح الحديد مع السيريوم والتي يكون عندها حوالي **99.9 %** من الحديدوز قد تأكسد وفي هذه الحالة يكون الخطأ العياري مهملاً .

التركيب الكيميائي لأدلـــة الأكسدة والاختزال :

إن أدلـــة الأكسدة والاختزال التي أشرنا إليها في هذا الباب هي جزيئات عضوية تعاني تبدلاً بنائياً عندما تتأكسد أو تختزل . ولا يتوفر إلا عدد قليل من هـــذه الـــدلائل موازنة بالدلائل الحامضية – القاعدية ، ولم تدرس كيميائياً دراسة واسعة ولكن التبدلات البنيوية التي تكون سبباً للتغيرات اللونية معروفة لعدد من هذه المواد .

سنأخذ هنا مثالين هما سلفونات دايفنيل أمين الصوديوم وأورثـــو فينـــانثرولين الحديدوز (الفيريون) لقد كان دايفنيل الأمين واحداً مـــن أوائـــل الـــدلائل التأكســـدية الاختزالية التي استعملت استعمالا واسعاً في التحليل الحجمي . ونظراً لأن هذا المركب

قليل الذوبان في الماء ، ولأن أيونات التنجستنات وكلوريد الزئبقيك تتداخل في تأثيره ، فانه يفضل استعمال ملح الصوديوم أو الباريوم لحامض دايفنيل أمـين السـلفونيك أن الشكل المختزل للدليل عديم اللون والشكل المؤكسد بنفسجي غامق .

إن آلية أو ميكانيزم التبدل اللوني لهذا الدليل قد تكون كما يلي :

$$C_6H_5-NH-C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{+}{N}}-C_6H_4-C_6H_4-\overset{H}{\underset{+}{N}}-C_6H_5 + 2H^+ + 2e$$

$$\rightleftharpoons$$

$$C_6H_5-\overset{H}{N}=C_6H_4=C_6H_4=\overset{H}{N}-C_6H_5 + 2e$$

إن وجود منظومة مترافقة طويلة **Long conjugated System** مثل تلك الموجودة في الداي فنيل أمين تؤدي إلي امتصاص الضوء في المنطقة المرئية مما يؤدي الي أن يمون الأيون ملوناً . إن دليل الفيريون هو عبارة عن معقد الحديدوز للمركب العضوي **1 ، 10** فينانثرولين

$$3\ (C_{12}H_8N_2) + Fe^{++} \rightleftharpoons \{C_{12}H_8N_2\}_3\ Fe^{++}$$

(فيريون)

إن كلا من ذرتي النيتروجين في الفينانثرولين تحمل زوجاً غير مرتبط من الالكترونات يمكنها أن ترتبط بأيون الحديدوز ، وترتبط ثلاث جزيئات من هذا المركب العضوي مع أيون الحديدوز لتكون أيوناً معقداً أحمر اللون وإن أيون الحديدوز يمكن أن يتأكسد إلي الحديديك فيكون معقد الحديديك مع الفينونثرولين ذا لون أزرق فاتح ولذا فإن تبدلاً لونياً حاداً يحدث عند تأكسد الحديدوز إلي حديديك بوجود الفينونثرولين .

$Ph_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ph_3Fe^{2+}$ **dark red** أحمر غامق

$E = 1.06 \ V$

كما يحضر الدليل من مزج كميات متكافئة من كبريتات الحديدوز والفينونثرولين أن الملح المعقد يسمي الفيريون وكما ذكر سابقاً يحدث التبدل اللوني عند جهد مقداره **1.11** فولت ، نظراً لأن لون الفيريون أكثر شدة من لون الفيريون .

" أمثلــة محلولــة "

مثــال (1)

تم معايرة نموذج من خام الحديد وزنه 0.400 جم مع محلــول $KMnO_4$ فكــم ينبغي أن تكون قيمة عيارية $KMnO_4$ إذا كان مللتر واحد من الــ $KMnO_4$ يمثل 2.00 % من Fe_2O_3 الموجود في النموذج ؟

الحــــل :

أن الحديد قد تأكسد من Fe^{2+} إلي Fe^{3+} ولما كان الحديد يفقد الكتروناً واحداً عند تأكسده من الحديدوز إلي الحديديك فإن الوزن المكافئ لــ Fe_2O_3 هو $\frac{2}{159.7}$ = 79.8 .

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{مل } KMnO_4 \times V}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\% = \frac{meq.wtFe_2O_3 \times NKMnO_4 \times KMnO_4 \text{ مل}}{0.4} \times 100$$

ولما كان 1.00 مل $KMnO_4$ = 2.00 %

إذن بالتعويض عن النسبة بــ 2.00 % مقابل حجم 1 مل $KMnO_4$ يكون

$$2\ \% = \frac{1.00 \times N \times 0.0798}{0.4} \times 100$$

$$2.0 = \frac{1.0 \times N \times 79.8}{400} \times 100$$

$N = 0.1$ عياري

مثـــال (2)

أذيب **0.274** جم من مادة $Na_2C_2O_4$ أوكزالات الصوديوم النقية في الماء وزيد حامض الكبريتيك تمت معايرته عند درجة 70^o م باستعمال **42.3** مل مـــن محلـــول $KMnO_4$ وقد تعدت حدود نقطة النهاية ، فإجريت معايرة عكسية باستعمال **1.5** مـــل من محلول حامض الأوكزاليك القياسي ذي عيارية **0.102** أحسب عيارية $KMnO_2$.

الحـــــل :

إن معادلة التفاعل الأيوني هي

$$5C_2O_4^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{++} + 10CO_2 + 8H_2O$$

عدد مليمكافئات البرمنجنات = عدد مليمكافئات الأوكزالات .

مليمكافئات البرمنجنات = مليمكافئات $Na_2C_2O_4$ + مليمكافئات $H_2C_2O_4$.

$$N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} = \frac{\text{مللي مكافئ } Na_2C_2O_4}{\text{وزن مكافئ } Na_2C_2O_4} + N_{H_2C_2O_4} \times V_{H_2C_2O_4}$$

$$meq\ KMnO_4 = meq\ Na_2C_2O_4 + meq\ H_2C_2O_4$$

$$N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} = \frac{meq\ Na_2C_2O_4}{Eq.wt\ Na_2C_2O_4} + N_{H_2C_2O_4} \times V_{H_2C_2O_4}$$

$$42.3 \times N = \frac{273.4}{67} + 1.5 \times 0.102$$

$$N_{KMnO_4} = 0.099$$

مثـــال (3)

أذيب نموذج من خام الحديد وزنه **0.6548** جم في الحامض واختزل الحديد إلي حالة الحديدوز ومن ثم تمت معايرته بـــ **38.4** مل من محلول **$0.107\ N\ KMnO_4$**

أ – أحسب النسبة المئوية للحديد **(Fe)** في النموذج

ب– عبر عن النسبة بشكل **Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO**

الحـــــل :

أ – عند أكسدة الحديد من **Fe^{2+}** إلي **Fe^{3+}** يفقد الكترونًا واحــدًا ولـــذا فـــالوزن المكافئ للحديد يكون **55.8** جرام مكافئ .

$$\text{النسبة المئوية للحديد } \% Fe = \frac{\text{مل} \times N \times \text{المليمكافئ}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= \frac{38.4 \times 0.107 \times 55.8}{0.6548} \times 100$$

$$= 38.1\ \%$$

ب– الأوزان المكافئة لكل من

$$FeO = \frac{71.8}{1} = 71.8$$

$$Fe_2O_3 = \frac{159.7}{2} = 79.8$$

$$Fe_3O_4 = \frac{231.5}{2} = 77.2$$

وعليه فإن :

$$\text{النسبة المئوية للحديد } \% FeO = \frac{\text{مل} \times N \times \text{المليمكافئ}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= \frac{38.4 \times 0.107 \times 71.8}{0.6548} \times 100$$

$$= 49.1 \%$$

$$\text{النسبة المئوية لـ } \% Fe_2O_3 = \frac{38.4 \times 0.107 \times 79.8}{0.6548} \times 100$$

$$= 54.5 \%$$

$$\text{النسبة المئوية لـ } \% Fe_3O_4 = \frac{38.4 \times 0.107 \times 77.2}{0.6548} \times 100$$

$$= 25.7 \%$$

مثـــال (4)

ما عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي تؤكسد **0.4** مل منـــه وزنـــاً مـــن تتروكزالات البوتاسيوم **$KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$** تتطلـــب **30.0** مـــل مـــن محلول **0.5** لمعاداته بوصفه حامضاً . وما قيمة **1.0** مل من **$KMnO_4$** بدلالة وزن بالجرامات من **AS_2O_3** عند معايرته مع **H_3ASO_4** في محيط حامضي .

الحـــــل :

أن الوزن بالجرامات من التتروكزالات الذي يتطلب 30 مل من محلول NaOH 0.5 عياري لمعادلته هو

VsX NsX meq. $wt_x = gm_x$.

$$\text{الوزن} = \frac{KHC_2O_4 \, . H_2C_2O_4}{3.00} \times 30 \times 0.5$$

إن وزن التتروكزالات المؤكسد بـ 40 مل من محلول $KMnO_4$ ذي العياري (N ×) هو أيضاً تحسب علي القاعدة نفسها .

وزن التتروكزالات المؤكسد بالجرامات = N × 7 × المليمكافئ في التتروكزالات

$$\frac{KHC_2O_4 \, . H_2C_2O_4 \, . 2H_2O}{4.00} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

ولما كان الوزن هو نفسه في الحالتين فيكون

$$\frac{KHC_2O_4 - H_2C_2O_4 - 2H_2O}{400} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

$$\frac{KHC_2O_4 \, . H_2C_2O_4 \, . 2H_2O}{3000} \times 30 \times 0.5 =$$

$N_{KMnO_4} = 0.500$

عند أكسدة الـ As_2O_3 بالبرمنجنات في محيط حامضي يتغير عدد التأكسد للزرنيخ بوحدتين لكل ذرة As^{5+} ——— As^{3+} ولذرتين 4 وحدات ولذا فإن الوزن المليمكافئ له يكون $\frac{As_2O_3}{4}$ إذن الوزن بالجرامات لـ As_2O_3 =

As_2O_3 الوزن المليمكافئ × N × V

$$= 0.5 \times 1.0 \times \frac{As_2O_3}{4}$$

$= 0.0247$ جم

مثـــال (5)

كم جراماً من H_2O_2 توجد في محلول يتطلب عند معايرتــه **14.1** مــل مــن محلول $KMnO_4$ الذي كل مللتر منه يكافئ **0.0084** جم من الــــ **Fe** (أي أنــه يؤكسد تلك الكمية من الحديد من الحالة الثنائية إلي الحالة الثلاثية) وكم جرامــاً مــن الأوكسجين تتحرر من الحالة الخامسة وفي الحالة الخامسة وفي الظروف القياسية التي تجري فيها العيارية ؟

الحـــــل :

عيارية $KMnO_4$ = $\frac{0.0084}{Fe/1000}$ = **0.15** عياري

وزن H_2O بالجرامات = $14.1 \times 0.15 \times \frac{H_2O_2}{2000}$

كل مول من H_2O_2 يقابل مولاً من الأوكسجين المتحرر

وزن الأوكسجين المتحرر = $14.1 \times 0.15 \times \frac{O_2}{2000}$

= **0.0337**

ومن المعلوم أن كل مول من O_2 يحتل حيزاً **22400** مل لذلك حجم O_2 المتحرر

$$= 14.1 \times 0.15 \times \frac{22400}{2000}$$

= **23.60** مل .

مثـــال (6)

كم جراماً من المواد المؤكسدة التالية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منهما :

أ – $KmnO_4$ في وسط حمضي وفي وسط قاعدي .   ب– $K_2Cr_2O_7$

جـ– I_2 د – H_2O_2 هـ– $KBrO_3$

الحــــل :

أ– في حالة برمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي يختزل Mn من +7 إلي +2 حسب المعادلة :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

∴ الوزن المليمكافئ = $\frac{KMnO_4}{5\times1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5\times1000} = 0.03161$ جرام

وفي الوسط القاعدي يختزل من +7 إلي +4 .

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

الوزن المليمكافئ = $\frac{KMnO_4}{3\times1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3\times1000} = \frac{158.05}{3000} = 0.0527$ جرام

ب – يختزل الكروم في ثنائي الكرومات من +6 إلي +3

الوزن المليمكافئ = $\frac{K_2Cr_2O_7}{6\times1000} = \frac{294.18}{6\times1000} = 0.04903$ جرام

ج – في حالة اليود يختزل إلي يوديد :

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

الوزن المليمكافئ = $\frac{I_2}{2 \times 1000}$ = = $\frac{253.8}{2 \times 1000}$ = 0.1269 جرام

د – يدخل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد إلي الماء .
حسب المعادلة :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

الوزن المليمكافئ = $\frac{H_2O_2}{2 \times 1000}$ = = $\frac{34}{2000}$ = 0.0170 جرام

هـ – تختزل البرومات إلي بروميد من 5+ إلي 1- .
حسب المعادلة :

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$$

الوزن المليمكافئ = $\frac{KBrO_3}{6 \times 1000}$ = = $\frac{166.8}{6000}$ = 0.0278 جرام

• ملاحظـــة :

ومن خلال القوانين المعطاة في بداية الكتاب فإن القانون المعروف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

يمكن أن يطبق هنا ونستنتج من خلاله الوزن للمادة المجهولة :

$V_{ml} \times N \times wt._{meq}$ = وزن المادة المجهولة بالجرام

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة في العينة المأخوذة للتحليل كالتالي

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = \frac{\text{وزن المادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} \times 100$$

$$= \frac{\text{حجم المحلول القياسي (مل)} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن المكافئ للمادة المجهولة}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} \times 100$$

مثـــال (7)

لدينا عينة من الحديد الخام وزنه **0.4000** جرام عوير مع محلول برمنجنـــات البوتاسيـــوم $KMnO_4$ كم تكون عيارية أو نظامية محلــول $KMnO_4$ إذا كان كل **1 ml** من الـــ $KMnO_4$ يعطـــي **2.0 %** مـــن Fe_2O_3 موجـــود في الحديـــــد في العينة.

الحـــــل :

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

نلاحظ من المعادلة أن الحديدوز تأكسد إلي حديديك وخسر إلكتـــرون واحــد ..

وبما أن لدينا ذرتين حديد في أكســـيد الحديـــديك Fe_2O_3 يكـــون الـــوزن المكـــافئ

$$\frac{159.69}{2} = 79.85$$

ولحساب عيارية $KMnO_4$ نطبق القانون السابق .

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = \frac{\text{حجم المحلول القياسي} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن المكافئ}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{79.85 \times NKMnO_4 \times V_{ml}\ KMnO_4}{0.4000} \times 100$$

نعلم من المسألة أن كل **1 ml** من **$KMnO_4$ = 2.000 %**

$$2.0 = \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times 1_{ml}}{1000 \times 0.4} \times 100$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{1000 \times 0.4 \times 2.0}{100 \times 79.85 \times 1}$$

$$N_{KMnO_4} = 0.1000$$

مثـــال (8)

أضيفت كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم **KI** إلـــي محلـــول ثـــاني كرومـــات البوتاسيوم **$K_2Cr_2O_7$** وعوير اليود المتحرر بمحلول **$Na_2S_2O_4$** عياريتـــه **0.1 N** وتطلب حجماً قدره **48.8** مل فكم جرام مـــن **$K_2Cr_2O_7$** يحتـــوي محلـــول ثـــاني كرومات البوتاسيوم ؟

الحــــل :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

يعاير اليود بثيوكبريتات :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

$$\text{وزن ثاني كرومات البوتاسيوم} = \frac{\text{حجم } Na_2S_2O_4 \text{ (مل)} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن المكافئ}}{6 \times 1000}$$

$$= \frac{294.22 \times 0.1\,N \times 48.8\,ml}{6 \times 1000} = 0.2393 \text{ جرام}$$

مثـــال (9)

أذيبت عينه من الحديد الخام وزنها **0.6038** جرام في حمض واختزال الحديـــد إلي حديدوز ثم عوير بمحلول $KMnO_4$ ذات عيارية **0.1037** وتطلب حجمـــاً مـــن $KMnO_4$ قدرة **38.42** مل .

أ- أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة .

ب- عبر عن النسبة بشكل FeO , Fe_2O_3 , Fe_2O_4

الحـــــل :

أ- يتأكسد الحديد من حديدوز الي حديديك ويخسر إلكترون واحد .. فوزنه المكافئ = **55.85** جرام / مكافئ .

$$\therefore \text{النسبة المئوية للحديد } \% = \frac{55.47 \times 0.1073 \times 38.42 \text{ مل}}{1000 \times 0.6038}$$

$$= 37.87 \%$$

ب – لما كان الحديدوز يتأكسد الي حديديك فإنه يخسر إلكترون واحد وتكون الأوزان المكافئة للأكاسيد .

$$FeO = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \frac{71.85}{1} = 71.85$$

$$Fe_2O_3 = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \frac{159.70}{2} = 79.85$$

$$Fe_3O_4 = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \frac{231.55}{3} = 77.18$$

إذن الوزن المكافئ للحديد **Fe** ⟵ **37.87 %**

الوزن المكافئ لـ **FeO** ⟵ **X**

$$X = \frac{37.87\% \times 71.85}{55.85} = 48.72\ \%$$

$$\%\ Fe_2O_3 = \frac{37.87\% \times 79.85}{55.85} = 54.14\ \%$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{37.87\% \times 77.18}{55.85} = 52.33\ \%$$

" الأسئلــــــة "

1- وازن المعـــادلات الآتيــة : زد H^+ أو OH^- و H_2O عند الحاجــة لإكمال كل معادلة:

a – $Ce^{4+} + AsO_3^{3-} \longrightarrow Ce^{3+} + AsO_4^{3-}$ في محيط حامضي

b – $BrO_3^- + AsO_3^{3-} \longrightarrow Br^- + AsO_4^{3-}$ في محيط حامضي

c – $Cr_2O_7^{2-} + Sn^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + Sn^{4+}$ في محيط حامضي

d – $Cr_2O_7^{2-} + H_2S + H^+ \longrightarrow ?$

e – $BrO_3^- + I^- + H^+ \longrightarrow ?$

f – $ClO_3^- + Sn^{2+} + H^+ \longrightarrow ?$

g – $IO_3^- + HNO_3 + H^+ \longrightarrow ?$

h – $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow ?$

j – $H_2O_2 + Sn^{2+} + H^+ \longrightarrow ?$

2- ما المزايا والمساوئ النسبية لاستعمال كل من البرمنجنات والدايكرومات عـــاملين مؤكسدين .

3- لماذا يعد البرمنجنات معايراً أولياً ولماذا يجب أن يعاير محلولة كل عدة أيام بعــد التحضير ؟

4- كيف يعين الحديد بمحلول الدايكرومات وما الدليل المستعمل بهذه الطريقة . لمـــاذا يجب زيادة مزيج حامضي قبل المعايرة ؟

5- أحسب وزن الخام الذي يحتوي علي 70 % من Fe_2O_3 والذي يجب أن يوجد للتحليل بعد معاملته كيمياوياً بحيث أن كبريتات الحديد المتكون يحتاج إلي 20.3 مل من محلول $KMnO_4$ 0.1 .

6- عرف رقم التأكسد .. وأحسب رقم التأكسد للمواد التالية :

Cr_3O_{10} , $(PO_4)^{3-}$, NaH , OF_2 , Na

7- وازن المعادلة التالية : ووضح عمليتي الأكسدة والاختزال والعامل المؤكسد والعامل المختزل في هذا التفاعل .

$$Al + H_2SO_4 \rightleftharpoons Al_2(SO_4)_3 + H_2O + SO_2$$

8- زن المعادلة التالية وبين العامل المؤكسد والعامل المختزل واحسب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد والمختزل في هذا التفاعل ، بطريقة حساب رقم التأكسد .

$$Cr + ClO_4^- \rightleftharpoons CrO_2^- + ClO_3^-$$

9 – وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون – الإلكترون الجزئية في الوسط الحمضي .

$$Zn + NO_3^- \rightleftharpoons Zn^{2+} + NH_4^+$$

10- وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون – الإلكترون الجزئية في الوسط القلوي .

$$Mn^{2+} + BiO_3^- \rightleftharpoons MnO_4^- + Bi^{3+}$$

11- أكتب معادلة نرنست لكل من التفاعلات في السؤال 7 ، 8 ، 9 ، 10

12- وازن تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية في وسط حمضي (أضف H_3O^+ أو H_2O إذا لزم)

a) $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Fe^{3+}$

b) $Cr_2O_4^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Cr^{3+}$

c) $I^- + H_2O_2 \rightleftharpoons I_3^-$

d) $I^- + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons I_3^- + Cr^{3+}$

e) $I^- + H_2O_2 \rightleftharpoons I_3^-$

13- من التفاعلات في مسألة 12 ، عين العامل المؤكسد والمختزل .

14- أكتب معادلة نرنست للتفاعلات في المسألة 12 .

15- يستعمل الأوزون O_3 أحياناً لتنقية أو تصفية المياه وذلك كونه عامل مؤكسد قوي وناتج تفاعله يعطي الأوكسجين غير الضار .
أحسب جهد محلول يحتوي أوزون ($P = 10^{-3}$ atm) مشبع بالهواء ($O_2 = 2.0$ atm) وعند pH = 5.3

16- أحسب جهد نقطة التكافؤ للمعايرة التالية :
$Sn^{2+} + MnO_4^-$, pH = 0 عند

17- ارسم منحني المعايرة للتفاعل السابق في المسألة 16 إذا كان حجم محلول Sn^{2+} يساوي 50 وذات تركيز 0.1 N وتركيز محلول $KMnO_4$ يساوي 0.1 N .
احسب الجهد للمحلول بعد إضافة
10 , 25 , 40 , 48 , 49 , 50 , 51 , 52 , 60 , 100 ml

18- عينة من مبيد حشري تزن 1.063 جرام حلت في حمض . واختزال As الزرنيخ إلي زرنيخ ثلاثي As^{3+} . وعدل الرقم الهيدروجيني إلي pH = 7 وعوير بـ I_3^- تتطلب العينة حجماً من I_3^- يساوي 26.45 مل ذات تركيز 0.0564 عياري لكي يصل إلي نقطة النهاية باليود مع النشاء كدليل . أحسب النسبة لـ As_2O_3 في عينة المبيد الحشري .

19- محلول برمنجنات البوتاسيوم عوير بأوكزلات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ فإذا كـــان **271.2** مليجرام من أوكزلات الصوديوم تطلبت **40.21** مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم للوصول إلي نقطة النهاية . أحسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم.

20- كمية من الحديد الخام تزن **497** مليجرام أذيبت في حمض الهيدروكلوريك **HCl** واختزلت بكلوريد القصديروز $SnCl_2$ وعــويرت ببرمنجنـــات البوتاســيوم ذات التركيز **0.1075 N** .

فإذا تطلبت هذه العينة **47.35** مل للوصول إلي نقطة النهايــة أحســب : النســبة المئوية لأكسيد الحديديك Fe_2O_3 في عينة الحديد الخام .

الباب السابع

نظرية المعايرة الترسيبية



الباب السابع

" نظرية المعايرة الترسيبية "

Theory of Precpition Titration

تفاعلات الترسيب : Precpitation Reactions

يعد استعمال نترات الفضة بوصفه عامل معايرة في التحليلات العيارية من أكثر العمليات الترسيبية أهمية ولهذا تسمي هذه العملية في أحيان عديدة بالتفاعلات الفضـــية **Argentimatric Processes** .

وإذا أخذنا بنظر الاعتبار ما يحدث من تبدلات في التركيز الأيـوني فــي أثنــاء معايــرة **100** ســم^3 من محلــول **0.1 M NaCl** مع **100** ســم^3 مــن محلـــول **0.1 M** $AgNO_3$ علماً بأن ثابت إذابة كلوريد الفضة بدرجة حرارة المختبر يســاوي 1.2×10^{-10} .

بما أن التركيز الابتدائي لأيون الكلوريد Cl^- يساوي **0.1** مول/لتر فإن تركيــز **PCl = 1** وكما يأتي :

$$PCl = -\text{Log } 0.1 = -\text{Log } 10^{-10} = 1$$

وإذا ما زدنا **50** سم^3 من محلول **0.1 M Ag** فإنها ستتفاعل مع **50** ســم^3 مــن محلول **0.1 M NaCl** وهذا يعني أن **50** سم^3 من محلول **0.1 M NaCl** قد بقيت فقط من الكلوريد في حجم كلي للمحلول قدرة **150** سم^3 ولهذا فإن

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50}{150}$$

$$PCl = -\text{Log } 3.33 \times 10^{-2}$$

$$= 1.48$$

وفي حالة زيادة 90 سم^3 من محلول نترات الفضة المذكور فإن ما يتبقى عندنا مـــن كلوريد في المحلول يحسب كما يأتي :

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 10}{190}$$

$$PCl^- = -Log\ 5.3 \times 10^{-3}$$

$$= 2.28$$

ولما كان

$$K_{spAgCl} = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

$$= 1.2 \times 10^{-10}$$

$$PAg^+ + PCl^- = PAgCl$$

$$= 9.92$$

ولأن PCl^- كما ظهر من حساباتنا المذكورة آنفاً تساوي 1.48 فإن

$$P\ Ag^+ = 9.92 - 1.48$$

$$= 8.44$$

وبإمكاننا علي وفق هذه الطريقة حساب التراكيز المختلفة للكلوريد والفضـــة إلـــي أن تصل نقطة التكافؤ وعندها يكون

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{spAgCl}}$$

$$PAg^+ + PCl^- = ½\ PAgCl$$

إن هذا معناه وجود محلول مشبع من كلوريد الفضة ولا توجد زيادة من أيوناتها في المحلول عن حد الإشباع .

فإذا أردنا **100.1** سم[3] من محلول نترات الفضة فهذا يعني أن :

$$[Ag^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{200.1}$$

$$= 5 \times 10^{-5}$$

$$pAg^+ = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.30$$

$$pAgCl = pCl^- - pAg^+$$

$$= 9.92 - 4.30 = 5.62$$

لقد وضعت القيم المحسوبة باستعمال حجوم من محلول $0.1\ M\ AgNO_3$ إلـــي حد **110** سم[3] من محلول $0.1\ M\ AgNO_3$ بهذه الطريقة في الجدول التالي والــذي يمثل التبدلات في $P\ Ag^+$ بين **10 %** قبل و **10 %** بعد نقطة التكافؤ فـــي معـــايرة **0.1 MNaCl** و **0.1 M KI** علي التوالي مقابـــل $0.1\ M\ AgNO_3$ كمـــا أن الجدول يعطي نتائج مماثلة لقيم معايرة **100** سم[3] مـــن محلـــول **0.1 M KI** مقابـــل $0.1\ MAgNO_3$ ومن فحص نتائج قيم الأس الفضي **Silver – Ion exponents** بأن هناك تبدلاً حاداً من تركيز أيون الفضة بجدار نقطة التكافؤ (بـــين **99.8** ســـم[3] و **100.2** سم[3]) . وبسبب أن ثابت حاصل إذابة كلوريد الفضة أكبر بحوالي 10^6 ليوديد الفضة فإن التبدل أكثر بروزاً ليوديد الفضة مما هو عليه عند كلوريد الفضة ولهذا يوجد تبدل حاد لتركيز أيون الفضة وهو ما يبدو واضحاً عند النظر الي المنحنـــي العيـــاري التالي الذي يمثل التبدلات في PAg^+ و PI^- بين **10 %** قبل و **10 %** بعـــد نقطـــة التكافؤ في معايرة **0.1 M NaCl** و **0.1 M KI** علي التـــوالي مقابـــل **0.1 M**

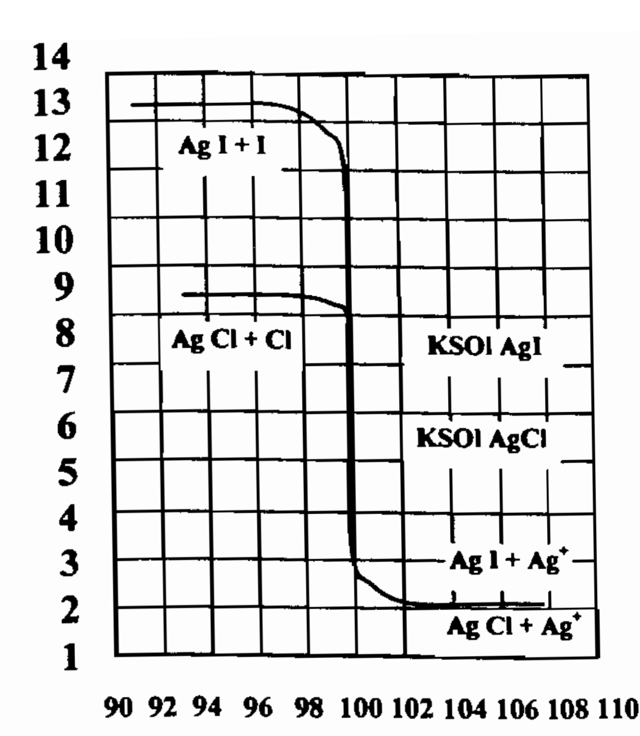
ويمكن الحصول غالباً علي المنحني البياني نفسه باستعمال طريقة المعــايرة $AgNO_3$ بمقياس الجهد Potentiometrictitration باستعمال القطــب الفضـــي Silver electrode ويمكن حساب قيم $P\ Ag^+$ من قيم القوة الكهربية الدافعة e.m.f وكــذلك بطريقة حسابات الــ pH .

معايرة اليوديد		معايرة الكلوريد		سم^3 من
PI^-	PAg^+	PCl^-	PAg^+	$MAgNO_3$ 0.1
1.0	–	1.0	–	0
1.5	14.3	1.5	8.4	50
2.3	13.5	2.3	7.6	90
2.6	13.2	2.6	7.3	95
3.0	12.8	3.0	6.9	98
3.3	12.5	3.3	6.6	99
3.7	12.1	3.7	6.2	99.5
4.0	11.8	4.0	5.9	99.8
4.3	11.5	4.3	5.6	99.9
7.9	7.9	5.0	5.0	100.0
11.5	4.3	5.6	4.3	100.1
11.8	4.0	5.9	4.0	100.2
12.2	3.6	6.3	100.5	
12.5	3.3	6.6	3.3	101
12.8	3.0	6.9	3.0	102
13.2	2.6	7.3	2.6	105
13.5	2.4	7.6	2.3	110

معايرة 100 سم^3 من 0.1 M NaCl و 100 سم^3 من 0.1 M KI بالتعاقب مقابل محلول من $0.1\ M\ AgNO_3$ أن

$K_{spAgNO_3} = 1.2 \times 10^{-10}$

$K_{spKI} = 1.7 \times 10^{-16}$



الشكل 1 المنحنيات البيانية لمعايرة 100 سم^3 من 0.1 M NaCl و 100 سم^3 من 0.1 M KI مع $0.1\ M\ AgNO_3$ علي التوالي حسابياً

تعيين نقطة الانتهاء في التفاعلات الترسيبية :
Detection of End Point In Precipitation Reactions

هناك عدة طرق يمكن استعمالها لتعيين نقطة انتهاء التفاعلات الترسيبية نذكر منها فيما يأتي الطرق الأكثر أهمية :

1- تكوين راسب ملون :

تتمثل بطريقة مور Mohr ويمكن توضيحها في تعيين الكلوريد والبروميد . فعند معايرة محلول متعادل من أيونات الكلوريدات مقابل محلول نترات الفضة مثلاً ، تـزاد كمية قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم بوصفها دليلاً مكونة عند نقطة انتهاء التفاعل كرومات الفضة اللون الأحمر الشحيح الذوبان نتيجة لاتحاد أيون الكرومات مع أيونات

الفضة وما يحـــدث فـــي هـــذه الحالـــة لـــيس إلا نـــوع مـــن الترســـيب التجزيئـــي Fractional precipitation للملحيـــن الضعيفـــي الذوبـــان – كلوريد الفضة = K_{sp} 1.2×10^{-10}) وكرومات الفضة ($K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12}$) وبسبب من تركيز الكلوريد العالي ولأن كلوريد الفضة هو الملح الأقل ذوباناً فإن كلوريد الفضة سيترسب أولاً ومن ثم تترسب كرومات الفضة الحمراء ، علي أن كرومات الفضة تبدأ بالترسيب في البداية وفي هذه الحالة يكون الملحان في حالة توازن مع المحلول .

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}AgCl \qquad 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][CrO_4^-] = K_{sp}Ag_2CrO_4 \qquad 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{Cl^-}} = \sqrt{\frac{K_{sp}Ag_2CrO_4}{CrO_4^-}}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[CrO_4^-]} = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{K_{sp}Ag_2CrO_4}}$$

ويكون تركيز الكلوريد عند نقطة التكافؤ مساوياً لما يأتي :

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{sp}AgCl}$$

وإذا ما رغبنا في أن تترسب كرومات الفضة عند هذا التركيز من أيون الكلوريد وجب أن يكون

$$[CrO_4^-] = \left(\frac{Cl^-}{2.9\times10^{-5}}\right)^2$$

$$[CrO_4^-] = \left(\frac{1.1\times10^{-5}}{2.9\times10^{-5}}\right)^2 = 104\times10^{-2} \quad \text{لتر / مول}$$

بمعني أنه يجب أن يكون تركيز محلول كرومات البوتاسيوم M 0.014 وفي التطبيق يستعمل عادة محلول من كرومات الفضة أكثر تخفيفاً (0.003 – 0.005 N) لأن محلول الكرومات الذي تركيزه بين 0.01 M إلي 0.02 M يعطي المحلول لوناً برتقالياً عميقاً وهذا يسبب صعوبة في الكشف عند الظهور الأولي لراسب كرومات الفضة الأحمر ،

2- تكوين ملون ذائب :

تمثل هذه الحالة بطريقة فولهارد لمعايرة أيون الفضة بوجود حامض النتريك الحر مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديديك أو كبريتات الأمونيوم الحديديك دليلاً في هذه الحالة . أن إضافة محلول الثايوسيانات يعطي أولاً راسب ثيوسيانات الفضة

$$K_{sp\ AgSCN} = 7.1 \times 10^{-13}$$

$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightleftharpoons AgSCN$$

وعندما يكتمل هذا التفاعل فإن قليلة من الثايوسيانات تعطي لوناً أحمر مسمر بسبب تكون أيونات معقد :

$$Fe^{3+} + SCN \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$$

ويمكن تطبيق هذه الطريقة في تعيين الكلوريدات والبروميدات واليودات في محاليل حامضية إذا تضاف كمية زائدة عن الحاجة من محلول نترات الفضة القياسي إلي محاليل هذه المواد فتترسب ثم يعاير الزائد من نترات الفضة معايرة رجوعياً **Back titration** مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي بوجود أيون الحديديك بوصفة دليلاً . ففي حالة معايرة الكلوريد مثلاً تحدث االإتزانات الآتية :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$$

$$K_{sp\,AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$$

$$K_{sp\,AgSCN} = [Ag^+][SCN^-]$$

ولأن هذين الملحين الضعيفي الذوبان يكونان في حالة توازن مع المحلول فلذلك يكون

$$\frac{K_{spAgCl}}{K_{spAgSCN}} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][SCN^-]}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{1.2\times10^{-10}}{7.1\times10^{-13}} = 169$$

فإذا ما تفاعلت الزيادة من الفضة ، فقد يتفاعل الثايوسيانات مع كلوريد الفضة لأن ثيوسيانات الفضة أقل ذوبانية إلي أن يتم الوصول إلي النسبة $\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]}$ في المحلول وهي

$$AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Cl^-$$

ويحدث هذا قبل أن يحدث التفاعل مع أيون الحديديك في المحلول .

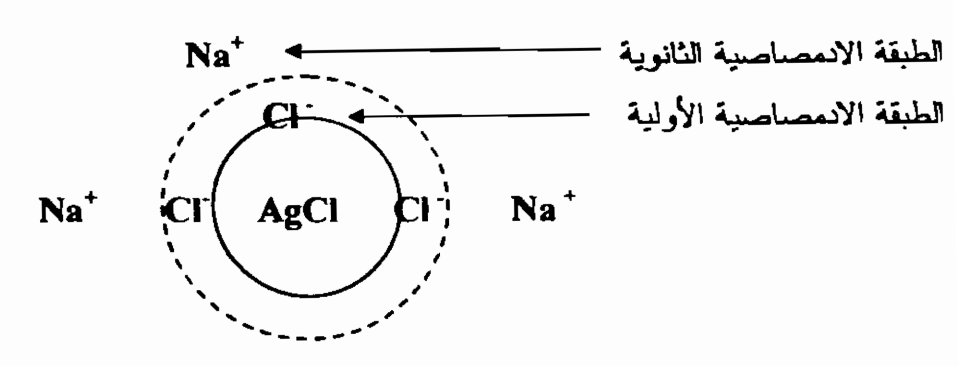
3- استعمال الأدلة الإمتزازية :

أدخل فاجان **K . Fajan** نتيجة لدراسته علي طبيعة الإمتزاز ضرباً مفيداً من الدلائل في تفاعلات الترسيب . ويعود إدخال هذه الدلائل إلي حقيقة إمتزازها علي سطح الراسب . ويحدث تبدل في الدليل عند نقطة التكافؤ وفي أثناء عملية الإمتزاز

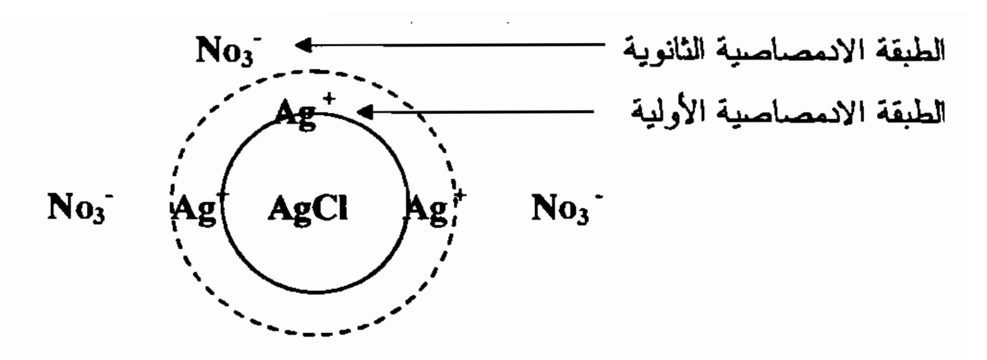
، يؤدي لتكوين مادة ذات لون مختلف ولذلك سميت هذه المواد بالدلائل الإمتزازية .

والمواد المستعملة لهذه الغاية أما أصباغ حامضية **Acid dyes** مثل سلسلة الفلورسينات كالفورسيين **Fluorescein** والأيوسين **Eosin** التي تستعمل علي شكل أملاح الصوديوم وإما أصباغ قاعدية **Basic dyes** مثل سلسلة الرودامينات **Rhodamine series** كالرودامين التي تستعمل أملاحها الهلوجينية **Halogen salts** لهذا الغرض .

تستند نظرية عمل هذه الدلائل علي صفات الغرويات **Colloids** فعندما يعاير محلول كلوريد مقابل نترات الفضة ، فإن راسب كلوريد الفضة يميز علي سطحه أيون الكلوريد (لأن للراسب ميلاً لإمتزاز أيوناته المشتركة) وهو ما يسمي بالطبقة الإمتزازية الأولية **Primary adsorption Payer** ، تمسك بطبقة إمتزازية ثانية **Secondary adsorption Payer** من الأيونات المعاكسة الشحنة كما هو مبين في الشكل الأول وعند الوصول إلي النقطة الكمية **Stoichiometric point** أو نقطة التكافؤ ينتهي وجود أيون الكلوريد في المحلول وتحدث زيادة قليلة في أيونات الفضة تمتز عندئذ علي سطح الراسب بوصفها طبقة إمتزازية إذ يكون النترات في هذه الحالة هو الطبقة الإمتزازية الثانوية كما هو مبين في الشكل الثاني وعند الوصول إلي نقطة التساوي الكمية .



ترسيب **AgCl** بوجود زيادة من Cl^- أثناء المعايرة



ترسيب AgCl بوجود زيادة من Ag^+ عند الوصول لنقطة التكافؤ

ولما كان الفلورسيين الأصفر اللماع موجوداً أيضاً في المحلول فإن أيون الفلورسيين السالب الذي له قابلية أكبر علي الإمتزاز من أيون النترات السالب يميز حالاً علي سطح الراسب معطياً لوناً آخر (أرجواني وردي معقد للفضة وأيون الفلورسين المحرر علي سطح الراسب حالما يوجد أثراً لزيادة من الفضة في المحلول) ولأن التغير اللوني هذا يحدث علي سطح الراسب لذا فإن زيادة كمية أخري من الكلوريد إلي المعلق يزيد هما هو موجود من أيونات الفضة يؤدي إلي عودة اللون الأخضر المصفر مرة أخري .

وتتحكم الشروط أو الظروف الآتية في اختيار الدليل الإمتزازي الملائم :

1- يجب أن لا يكون المحلول مخففاً جداً ، لأن كمية الراسب المتكون ستكون صغيرة ويكون التبدل اللوني ضعيفاً بالنسبة لقسم من الدلائل .

2- أن ينفصل الراسب بأسرع ما يمكن إلي الخالة الغروية . ويجب تجنب وجود كميات كبيرة من الأملاح المتعادلة ، خاصة الأيونات ذات التكافؤ المتعدد بسبب تأثيرها التخثري **Coagulant effect** .

3- أن يكون أيون الدليل ذا شحنة معاكسة لأيون الراسب .

4- يجب أن يمتز الدليل قبل أن يكتمل تماماً ترسب المادة ، ولكن يجب أن يمتـز بقوة حالاً بعد نقطة التكافؤ وليس قبل نقطة التكافؤ . لأن إمتزاز الـدليل فـي الحالة الأخيرة يكون طبقة أولية لا تحدث بعد الوصول إلي نقطة التكافؤ .

جدول يوضح عدد من الدلائل المهمة وصفاتها واستعمالاتها .

الدليـــــل	الاستعمـــــال	التبديل اللوني عند نقطة النهاية	الوسـط المفضـل
1- الفلورسيين **Fluorescein**	I^-, Br^-, Cl^- مقابل الـ Ag^+	مـن أصـفر مخضـر الـي أرجواني وردي	المحلول متعادل أو قاعدي ضعيف
2- ثنائي كلوروفلورسيين **Dichloro (R)Fluor-esccin**	BO_3^-, Br^-, Cl^- مقابل الـ Ag^+	أصفر أخضر الي أحمر	$pH = 4.4 - 7$
3- الأيوسين **Eosin**	CN^-, Br^-, I^- مقابل الـ Ag^+	أرجـواني وردي الـي أحمـر بنفسجي	مفضـل فـي محلـول حـامض الخليك $pH = 2 - 1$
4- روز بنغال **Rose Bengal Dichloro-P-tetraiodo R-Fluorescein**	I^- بوجود Cl^- مقابل الـ Ag^+	أحمر الي بنفسجي	أدق فـي حالـة إضـافة كاربونات الأمونيوم
5- الترترازين **Tartrazine**	I^- مقابل الـ Ag^+ $I^- + Cl^-$ بزيادة Ag^+ ومعايرة رجوعي	من عديم اللون الي أخضر	
6- الأليزارين الأحمر **Alizarin Red S**	$Fe(CN)_6^{4-}$ MoO_4^{2-} مقابل Pb^{+2}	أصفر الي أرجواني وردي	محلول متعادل
7- الرودامين **Rhodamine 6G**	Ag^+ مقابل Br^-	برتقالي أرجواني الي أحمر بنفسجي	مفضل في محلول حامضي $0.3\ M\ HNO_3$
8- الفينون سافرانين **Phenonsafranine**	Cl^- و Br^- مقابل Ag^+ Ag^+ مقابل Br^-	راسب أحمر الي أزرق راسب أزرق الي أحمر	حامضي ضعيف

حاصل الإذابة : Solubility Product

إن للمواد الصلبة في الماء درجة محدودة من الذوبان ، فعندما يصل تركيز المواد الصلبة في المحلول إلي هذه الدرجة فإننا نحصل علي محلول مشبع منها ، ولا يزداد تركيز المحلول هذا بإضافة مزيد من تلك المادة لأن ما يزيد منها تترسب ولا تذوب بمعني أن حاصل تركيز الأيونات في المحلول ثابت عند درجة حرارة ثابتة يسمي هذا الحاصل بحاصل الإذابة **Solu – bility Product** ويرمز له بالرمز **Ksp** ويعرف حاصل الإذابة بأنه حاصل ضرب التركيز الجزيئي للأيونات في المحلول المشبع مع رفع كل تركيز إلي قوة تساوي عدد الأيونات الناتجة في المعادلة الأيونية المتزنة . وذلك كما يلي :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$Ksp = [\ Ag^{+}\ ]\ [\ Cl^{-}\ ] = 10^{-10}$$

$$Ag_2CrO_4 = 2Ag^{+} + CrO_4^{--}$$

$$Ksp = [\ Ag^{+}\ ]^{2}\ [\ CrO_4^{--}\ ] = 2 \times 10^{-12}$$

الذوبـــان : Solubility

فيعبر عن كمية المادة التي تذوب في حجم معين أو في وزن معين من المحلول المشبع عند درجة حرارة معينة ، ويعبر عن الذوبان بعدة وحدات أهمها النسبة المئوية بالوزن (جرام من المادة في 100 جرام محلول) أو المذاب من المادة بالجرام أو بالمليجرام في اللتر ، أو كما يعبر عنه بالذوبان المولي **Molar Solubility** (مول من المادة في لتر من المحلول المشبع) ويمكن حساب الذوبان بأحد الوحدات :

مثـال (1)

احسب ذوبان **AgCl** (بالمول في اللتر أو بالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10} .

الحـــــل :

الذوبان المولي لـــ AgCl (يرمز له ب S) .

يساوي تركيز AgCl فغي المحلول المشبع ولما كان كل مول من الملح يعطي مـــولاً من أيونات الفضة ومول من أيونات الكلور فإن :

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl]$$

$$Ksp = [Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10}$$

ومن حاصل الإذابة فإن :

$$Ksp = S \times S = 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \ M / L$$

أي أن ذوبان AgCl هو 10^{-5} مول في اللتر . وإذا أريد حسابه بالوزن فإنا نضـــرب الذوبان في الوزن الجزيئي الجرامي لـــ AgCl أي في وزن المول الواحد :

$$143.3 \times 10^{-5} = 1.433 \times 10^{-3} \ g/L = 1.433 \ mg/L$$

مثـــال (2)

كم مليجرام من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء عند درجة حـــرارة 25^{o} م إذا كان حاصل الإذابة 1.57×10^{-9}

الحـــــل :

من المعادلة :

$$Ba(IO_3)_2 \ Ba^{++} + 2IO_3^-$$

نجد أن تركيز الملح الذائب بالمول = تركيز أيونات الباريوم الناتجة = نصف تركيـــز

أيونات اليودات IO_3^- بمعني أن تركيز IO_3^- = ضعف تركيز الملح = ضعف تركيز Ba^{++} فإذا رمزنا للذوبان S نجد أن :

$$S = [Ba(IO_3)_2] = [Ba^{++}]$$

$$[IO_3^-] = 2 [Ba^{++}] = 2 [Ba(IO_3)_2] = 2S$$

ولما كان حاصل الإذابة بالتعريف هو

$$Ksp = [Ba^{++}] [IO_3^-]^2$$

$$Ksp = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$S^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 0.392 \times 10^{-9} = 382 \times 10^{-12}$$

$$S = 7.3 \times 10^{-4} \quad mol / L$$

أي أن الذوبان المولي = 7.3×10^{-4} mol / L

الكمية الذائبة بالجرام باللتر = $7.3 \times 10^{-4} \times 487$

تساوي الكمية المذابة بالمليجرام في المليتر

الكمية الذائبة بالمليجرام في 150 مل = $7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times 150$ = 53 ملج

أهم العوامل المؤثرة علي الذوبان :

1- تأثير الأيون المشترك : Common Ion Effect

يمكن توضيح الأيون المشترك من المعادلة التالية لذوبان AgCl

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

حيث أن زيادة تركيز أيونات الـ Cl^{-} أو أيونات Ag^{+} في المحلول يجبر التفاعل علي الميل لليسار أي علي ترسيب AgCl ستؤدي إلي ترسيب كمية من AgCl وذلك للمحافظة علي قيمة حاصل الإذابة الذي هو حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة في المحلول المشبع .

ونحصل علي نفس النتيجة السابقة إذا أضفنا KCl حيث تكون أيونات الكلور هي الأيون المشترك ، ويمكن حساب درجة الذوبان الجديدة ، إذا عرفنا تركيز الأيون المشترك المضاف كما في المثال التالي :

مثال (3) :

ما هو التأثير الذي تحدثه إضافة 10 مليمول KCl إلي لتر من محلول مشبع من AgCl وذلك علي ذوبان AgCl إذا كان حاصل الإذابة له = 10^{-10} .

الحل :

تم حساب ذوبان AgCl في المثال السابق ووجد أنه = 10^{-5} مول / لتر = 1.433 ملج / لتر .

ولحساب الذوبان بعد إضافة KCl نحسب تركيز الأيونات بعد الإضافة :

تركيز KCl في المحلول = 10 مليمول / لتر = $\frac{10}{1000}$ = 10^{-2} مول / لتر

تركيز Cl^{-} بعد إضافة KCl = تركيز أيونات Cl^{-} من AgCl + تركيز أيونات Cl من KCl

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{KCl}$$

ونظراً لأن **KCl** يتأين كلية في المحلول فإن :

$$[Cl^-]_{KCl} = 10^{-2}\ M$$

ولأن كل أيون Ag^+ ينتج معه أيون Cl^- من **AgCl** فإن :

$$[Ag^+] = [Cl^-]_{AgCl}$$

وبذلك يكون :

$$[Cl^-] = [Ag^+] + 10^{-2}$$

وبتعويض التركيز الجديد لأيون الكلور في معادلة حاصل الإذابة نحصل علي :

$$Ksp = 10^{-10} = [Ag^+] \times \left(\frac{[Ag^+ \ 10^{-2}}{Cl^-}\right)$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية يمكن إيجاد تركيز أيونات الفضـــة والــذي يساوي الذوبان بعد الإضافة .

ولكن الطريقة التقريبية الأبسط تمكن في معرفتنا بأن تركيز Ag^+ سيكون حتمــاً أقل من 10^{-5} (وهو التركيز قبل الإضافة) وذلك بسبب تأثير أيــون Cl^- المشــترك المضـاف . وحتى قيمتها القصوي وهي 10^{-5} فإنه يمكن إهمالها بالنسبة لــ 10^{-2} في حالة جمعها (داخل القوس) وبذلك يكون :

$$10^{-10} = [Ag^+] \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}\ M$$

وبالفعل فإن القيمة التقريبية الناتجة 10^{-8} أثبتت أنها ممكنه الإهمال عند جمعها مع 10^{-2} .

إذن فالذوبان الجديد لـ AgCl = تركيز الفضة Ag^{+} لأن كل مول من أيـون Ag^{+} ينتج عن مول مـن AgCl وبذلك يكون الذوبـان قد انخفض من 10^{-5} إلي 10^{-8} M (أي ألف مرة) وذلك نتيجة إضافة الأيون المشترك .

أو بعبارة أخري أن زيادة تركيز أيونات الكلور ألف مرة (من 10^{-5} إلي 10^{-2}) قد خفض الذوبان بنفس المقدار . فكمية AgCl الذائبة / لتر بعد الإضافة = 10^{-8} × 143.3 = 1.433×10^{-6} جرام / لتر = 1.433×10^{-3} ملج / لتر .

نستنتج من ذلك أنه يمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشـترك فـي تفـاعلات الترسيب بتقليل ذوبان الراسب وبالتالي إقلال نسبة الخطأ عند فصله ووزنه كمياً .

2- تأثير تشكل الأيونات المعقدة :

يتضح لنا من تأثير الأيون المشترك أن إضافة زيادة من KCl إلي محلول مشبع من AgCl يعمل علي ترسيب AgCl لسبب زيادة تركيز أيون الـ Cl^{-} ولكـن مـا يحصل عملياً في هذه الحالة هو أن الاستمرار في إضافة الزيـادة مـن KCl يسـبب ذوبان AgCl ثانية ، ويعزي ذلك إلي تشكل أيونات معقد ذواب في المحلول من الكلور والفضة هو $AgCl_2^{-}$ وهذه الظاهرة معروفة في الكيمياء التحليلية بـأن كثيـر مـن الرواسب تميل نحو الإتحاد مع أيوناتها (أو مع أيونات أخري) عند زيـادة تركيـز الأيونات في المحلول مكونة أيونات معقدة ذوابة .

والأمثلة التالية توضح ذلك :

أ) عند إضافة سيانيد البوتاسيوم ($K^{+}CN^{-}$) إلي محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) يتشكل سيانيد الفضة ($Ag^{+}CN^{-}$) القليل الذوبان والذي يترسب بسبب زيادة تركيـز

حاصل ضرب أيونات السيانيد وأيونات الفضة $[CN^-]$ $[Ag^+]$ في المحلــول عــن حاصل الإذابة :

$$Ksp_{(gCN)} = [Ag^+][CN^-] = 2 \times 10^{-16}$$

فعند إضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم **KCN** نجد أن الراسب يبدأ في الــذوبان ويزيد ذوبانه بزيادة **KCN** المضاف (وذلك عكس ما هو متوقع طبقاً لتأثير الأيــون المشترك) وتفسر ذلك إلي تشكل أيون معقد يذوب في زيادة من السيانيد CN^- حسب المعادلة :

$$AgCN + CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

ولا يقتصر تشكل مثل هذه الأيونات المعقدة علي الفضة ولكنها كثيرة الحدوث . ونذكر من أشهر أيونات السيانيد المعقدة أيون فروسيانيد $[Fe(CN)_6]^{-4}$ وأيون فري سيانيد $[Fe(CN)_6]^{-3}$.

ب) كلوريــد الفضة **AgCl** ملح قليل الذوبان في الماء كما يدل ذلك حاصل الإذابــة $K_{sp} = 10^{-10}$ ولكنه جيد الذوبان في محلول الأمونيا ، وسيفسر ذلك بتكــوين أيــون أمونيوم الفضة المعقدة حسب المعادلة :

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

وينطبق نفس الأمر علي أملاح الفضة الأخــرى قليلــة الــذوبان كهيدروكسـيد وبروسيد الفضة **AgBr , AgOH** أي أن الأمونيا تزيد من ذوبان أي ملح نظراً لتشكل الأيون المعقد .

ومن أمثلة أيونات الأمونيوم المعقدة أيضــاً ، أيونـــات النحـــاس $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ وأيونات الكوبلت $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ويجب أن نشير إلي أن الأيونات المعقدة تفكك جزئياً كما يلي :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

وإن ثابت التفكك هو :

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ويعبر عكسياً عن مدي استقرار الأيون المعقد أو عن مدي ثباته فكلما صغر ثابت التفكك كلما كان الأيون المعقد مستقراً أو ثابت ويستفاد عادةً من قدرة بعض المواد علي تشكل أيونات معقدة كوسيلة لذوبانها والتخلص منها عند وجودها مع مادة أخري لا تشكل أيونات معقدة فيمكن ترسيبها وفصلها .

3- تأثير تركيز أيون الهيدروجين :

يؤثر تركيز أيون الهيدروجين علي ذوبان الرواسب بإحدى طريقتين مباشرة أو غير مباشرة :

<u>الطريقة المباشرة :</u>

تنتج عن تأثير الأيون المشترك كما في حالة بعض الهيدروكسيدات مثل $Mg(OH)_2$ القليل الذوبان $K_{sp} = 6 \times 10^{-12}$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^-$$

حيث يتضح أن ذوبان الراسب أو اتجاه التفاعل لليمين يقل كلما زاد تركيز أيون الهيدروكسيل أو أقل تركيز أيون الهيدروجين [H^+] حيث يميل التفاعل إلي اليسار ، ويزيد الذوبان كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول (لأنه يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد ويميل التفاعل بالتالي نحو اليمين فيزيد الذوبان) .

<u>الطريقة غير المباشرة :</u>

فتتضح في محاليل الأحماض الضعيفة كما في فلوريد الكالسيوم CaF_2 مثلاً :

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$$

فعند ارتفاع تركيز أيون الهيدروجين H^+ في المحلول فإن أيونات F^- تتفاعــل معه لتعطي HF (حمض ضعيف التأين) ويتبع ذلك زيادة تأين ملح CaF_2 ليحــافظ علي قيمة حاصل الإذابة أي أن ذوبانه يزيد بارتفاع تركيز أيون الهيدروجين ولذلك يتم تسيب مثل هذه الأملاح في وسط قلوي ضعيف ، وتفسر هذه الحالة ذوبان معظم أملاح الكربونات والفوسفات والكرومات والأكزلات في الأوساط الحمضية .

4- تأثير العوامل الأخرى :

تؤثر عوامل أخري علي ذوبان الرواسب ويكفي أن نذكر هنا دون شرح وهــي طبيعة الراسب نفسه وطبيعة المذيب (قطبي أو غير قطبي) ودرجة الحرارة والقــوة الأيونية للمحلول .

أمثلة وتطبيقات علي تفاعلات الترسيب :

تستخدم تفاعلات الترسيب بسهولة في التحاليل الحجمية عنها في التحاليل الوزنية ففي التحاليل الوزنية يجب أن يكون الراسب خالياً من جميع المواد الذائبة في المحلول أما في التحاليل الحجمية فلا يهمنا إذا أمتز الراسب بعض المواد الذائبة فــي المحلــول طالما أن الكاشف يتفاعل كميا مع المادة المعايرة .

<u>ومن أهم تفاعلات الترسيب :</u>

1- ترسيب أيونات الباريوم والكالسيوم كمياً بواسطة الكبريتات :

$$Ba^{++} + SO_4^{-} \rightleftharpoons BaSO_4$$

2- ترسيب أيونات الحديد والألمونيوم بواسطة أيون الهيدروكسيد :

$$Fe^{+3} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3$$

3- ترسيب أيونات الكالسيوم بواسطة الأوكزالات :

$$Ca^{++} + C_2O_4^{-} \rightleftharpoons CaC_2O_4$$

4- ترسيب أيونات الفوسفات لوجود أيون NH_4^+ , Mg^{++}

$$Mg^{++} + NH_4^{-3} + PO_4^{-3} + 6H_2O \qquad MgNH_4PO_4.6H_2O$$

5- يرسب أيون الكربونات CO_3^- جميع الكاتيونات عدا NH_4^+ , K^+ , Na^+

6- ترسيب أملاح الفضة الغير ذائبة :

$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX$$

$$X = Cl^- , Br^- , I^- , SCN$$

ويعرف هذا التفاعل بالمعايرات الفضية **Argentimetric**

7- ترسيب الهاليدات علي هيئة أملاح الزئبقوز باستخدام أيون الزئبقوز

$$Hg_2^{+2} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$$

$$Hg_2^{+2} + 2I^- \rightleftharpoons Hg_2I_2$$

ويعرف هذا النوع من التفاعلات بطريقة التفاعلات بطريقة القياس الزئبقي **Mercurometry** ومن الأمثلة السابقة علي تفاعلات الترسيب سندرس بالتفصيل طريقة المعايرة الفضية أو الأرجنتومترية **Argentimetry** .

المعايرة الفضية : Argentimetric Titrations

في تفاعلات الترسيب هذه يستخدم محلول قياسي لنترات الفضة ومنحني المعـــايرة في تفاعلات الترسيب يشبه تماماً محنيات المعايرة في تفاعلات التعادل ويمكن أن يرسم المنحني من $p\,Cl = (-Log\,Cl^-)$. وحجم نترات الفضة المضافة .

نفترض أننا نعاير **100** مل من محلول **0.1** عياري كلوريد الصوديوم بمحلـــول **0.1**عياري نترات الفضة .

أ) قبل بدء المعايرة :

$$Cl^- = \frac{100 \times 0.1}{100} = 0.1$$

$pCl = 1$ جرام مكافئ / لتر

ب) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة **10** مل من نترات الفضة

$$Cl^- = 90 \times 0.1 / 110 = 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = -Log\ 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.1$$

عند إضافة **50** مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 50 \times 0.1 / 150 = 3.33 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.48$$

عند إضافة **90** مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 10 \times 0.1 / 190 = 5.3 \times 10^{-3}$$

$$pCl = 2.28$$

عند إضافة **99.8** مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 0.2 \times 0.1 / 199.8 = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pCl = 4$$

ج) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة **100** مل من نترات الفضة **0.1** عياري إلي **100** مل من كلوريد الصوديوم **0.1** عياري يتكون محلول مشبع من كلوريد الفضة حيث يكون :

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

حيث أن :

حاصل إذابة كلوريد الفضة

$$[Ag^+][Cl^-] = Ksp_{AgCl}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$(-Log[Ag^+]) - (-Log[Cl^-]) = -Log\ 1.2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^+ + pCl^- = 9.92$$

أي أنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$PAg^+ = pCl^- = \frac{1}{2}\ pAg\ Cl = 9.92 / 2 = 4.96$$

د) بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة **100.2** مل من نترات الفضة :

$$[Ag^+] = 0.2 \times 0.1 / 200.2 = 1 \times 10^{-4}$$

$$pAg = - Log [Ag^+] = - Log 10^{-4} = 4$$

$$pCl = 9.92 - 4 = 5.92$$

عند إضافة **101** مل من نترات الفضة :

$$[Ag^+] = 1 \times 0.1 / 201$$

$pAg = 3.3$ $\qquad$ $pCl = 6.6$

عند إضافة **110** مل من نترات الفضة :

$$[Ag^+] = 10 \times 0.1 / 210$$

$pAg = 2.3$ $\qquad$ $pCl = 7.6$

" أمثلـــة محلولـــة "

مثـــال (1)

إذا علمت أن [x^{+3}] في محلول $(OH)_3$ المشبع هو 10^{-3} مول / لتر فاحســب حاصل الإذابة لهيدروكسيد العنصر ؟

الحــــل :

يتفكك $(OH)_3$ في المحلول المشبع التالي :

$$(OH)_3 \rightleftharpoons X^{+3} + 3\,OH^-$$

عند الاتزان

$$Ksp = [\,OH^-\,]^3\,[\,X^{+3}\,]$$

حيث أن عدد مولات أيونات OH^- = 3 أضعاف عدد مولات أيونات

$$[\,OH^-\,] = 3\,[\,x^{+3}\,] = 3 \times 10^{-3}\ mol / L$$

$$Ksp = [\,X^{+3}\,]\,[\,OH^-\,]^3$$

$$Ksp = 10^{-3} \times (\,3 \times 10^{-3}\,) = 2.7 \times 10^{-11}$$

مثـــال (3)

أذيب 1.425 جرام من كلوريد الفضة لنحصل علي محلول مشبع حجمه 10 لتــر احسب حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

الحــــل :

يتفكك AgCl في المحلول المشبع كالتالي :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

عند الاتزان يكون

$$Ksp = [\,Ag^+\,]\,[\,Cl^-\,]$$

الوزن الجزئي لـــ AgCl يساوي

$= 108 + 35.5 = 143.5$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{1.435}{143.5} = 0.01$$

$$\text{التركيز (بالمول / لتر)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{0.01}{10} = 0.01$$

∴ تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون O التركيز (المول / لتر)

$[Ag^+] = 1 \times 10^{-3}$ مول / لتر

$[Cl^-] = 1 \times 10^{-3}$ مول / لتر

$Ksp = [Ag^+][Cl^-]$

$Ksp = 1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 10^{-6}$

مثـــال (3)

إذا كان حاصل الإذابة لملح يوديدات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ يساوي $2.5x10^{-13}$

احسب تركيز أيون اليوديدات في المحلول المشبع ؟

الحـــــل :

$$PB(IO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,IO^{-3}$$

نفترض أن إذابة الملح = x مول / لتر

$[Pb^{+2}] = 1 \times X = X$

$[IO_3^-] = 2 \times X = 2X$

$Ksp = [Pb^{+2}] [IO_3^-]^2$

$2.5 \times IO^{-13} = X \times (2X)^2 = 4X^3$

$$X^3 = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{4} = 0.625 \times 10^{-13}$$

$$X = \sqrt[3]{62.5 \times 10^{-15}}$$

$X = 3.96 \times 10^{-5}$

$[IO_3^-] = 2 \times 3.69 \times 10^{-5} = 7.92 \times 10^{-5}$

مثـــال (4)

إذا كان تركيز Ag^+ في محلول AgCl المشبع = 2.5×10^{-5} مول / لتر عنـــد درجة حرارة معينة أوجد قيمة تركيز أيون الكلوريد بعد إضافة أيونات الفضة بحيـــث يزيد تركيزها بمقدار 1×10^{-5} مول / لتر ؟

الحــــل :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

من المعادلة يتضح أن

$[Ag^+] = [Cl^-] = 2.5 \times 10^{-5}$ مول / لتر

$Ksp = [Ag^+] [Cl^-]$

$Ksp = 2.5 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{-5}$

$= 6.25 \times 10^{-10}$

بما أن قيمة Ksp ثابتة إذن عند زيادة تركيز أيونات الفضة سوف يقل تركيــز أيــون الكلوريد ويصبح حاصل الإذابة

$Ksp = [Ag^+] [Cl^-]$

$6.25 \times 10^{-10} = (2.5 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})$

$$[Cl^-] = \frac{6.25 \times 10^{-10}}{3.50 \times 10^{-5}} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثـــال (5)

أضيفت **100** مل من محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه **0.003** مول / لتر إلي **400** مل من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه **0.4** مــول / لتــر . هــل يترسب كبريتات الرصاص أم لا ؟ ولماذا ؟ علماً أن حاصل الإذابة **Ksp** لكبريتات الرصاص $Ksp = 2 \times 10^{-8}$ عند 25^o م .

الحــــل :

عند خلط المحلولين يكون الحجم الكلي = **500** مل يتفكك $PbSO_4$ في المحلول المشبع كالآتي :

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{-2}$$

∴ عند الاتزان

$Ksp = [Pb^{2+}] [SO_4^{-}]$

أولاً : حساب $[Pb^{2+}]$ وذلك بمعرفة تركيز نترات الرصاص بعد الخلط :

عدد مولات $Pb(NO_3)_2$ قبل الخلط $= 0.003 \times \frac{100}{1000} = \frac{500}{1000} \times X$

عدد مولات $Pb(NO_3)_2$ بعد الخلط

X تركيز $Pb(NO_3)_2$ بعد الخلط $= 6 \times 10^{-4} = \frac{100 \times 0.003}{500}$ مول / لتر

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2NO_3^-$$

تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون × التركيز بالمول / لتر

∴ $[Pb^{2+}]$ بعد الخلط $6 \times 10^{-4} = 6 \times 10^{-4} \times 1$ مول / لتر

ثانياً : حساب $[SO_4^{--}]$ بمعرفة تركيز كبريتات الصوديوم بعد الخلط :

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط =

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط

$$Y = \frac{500}{1000} \times 0.04 \times \frac{400}{1000}$$

$$Y = \frac{400 \times 0.04}{500} = 0.032 \text{ M / L}$$

$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{--}$$

تركيز الأيون بالمول / لتر = 0.32×1 = 0.032 مول / لتر

∴ حاصل ضرب الأيونات $[Pb^{++}][SO_4^{--}]$

$= 6 \times 10^{-4} \times 0.032$ في المحلول PbSO4

$Ksp = 1.92 \times 10^{-5}$

∴ يترسب $PbSO_4$ لأن حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل الإذابة $1.92 \times 10^{-5} > 2 \times 10^{-8}$

" أسئلــــــة "

1- إذا كان إذابة يوديد الرصاص في الماء يساوي 2×10^{-3} مول / لتر . أحســب حاصل الإذابة لهذا الملح ؟

2- عند تحليل متزن من راسب كبريتيد الفضة وجد أنه يحتــوي علــي 3.6×10^{-18} مول / لتر من S^{-2} ، 1.26×10^{-17} مول / لتر Ag^{+} أوجد حاصل الإذابة ؟

3- أضيفت **50** مل من محلول نترات الرصاص تركيزه **0.002** مول / لتر الــي **50** مل من محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه **0.004** مول / لتر هل يترسب كلوريــد الرصاص أم لا ولماذا ؟ علماً بأن **Ksp** لكلوريــد الرصـــاص 1.6×10^{-5} عنــد درجة 25^{o} م .

4- إذا كان حاصل الإذابة لمحلول يوديد الفضة **AgI** هو 6.4×10^{-13} احســب وزن يوديد الفضة المذابة في **10** لتر .

5- إذا علمت أن الــ **pH** لمحلول مشبع متزن من هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يساوي يساوي **12** فإحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد الكالسيوم

6- هيدروكسيد البريليوم له حاصل إذابــة يســاوي 5×10^{-10} كــم يكــون الــرقم الهيدروجيني لمحلول هيدروكسيد البريليوم .

7- تركيز أيون الباريوم [Ba^{+2}] في محلول مشبع من كربونات الباريوم $BaCO_3$ هو 9×10^{-5} مول / لتر عند درجـــة 25^{o} م كــم يكــون تركيز أيون الكربونات [CO_3] بعد إضافة 1.8×10^{-4} مول / لتر من أيونات الباريوم الــي المحلــول السابق .

8- كم مليجرام من يوديدات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ تذوب في **150** مل من الماء عنـد درجة **25** م إذا كان حاصل الإذابة = 1.57×10^{-9}

9 – احسب ذوبان كلوريد الفضة (بالمول / لتر وبالمليجرام / لتر) اذا كان حاصـل الإذابة 10^{-10}

10- ما هو التأثير الذي يحدثه إضافة **10** مليمول من كلوريد البوتاسيوم الي لتر مـن محلول مشبع من كلوريد الفضة وذلك علي ذوبان كلوريد الفضة إذا كان حاصـل الإذابة له 10^{-10} .

الباب الثامن

التحليل الوزنى



الباب الثامن

" التحليل الوزني "

Gravimetric Analysis

إن التحليل الوزني يعتمد علي قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالمادة المحللة . وهناك نوعان من الطرق المستخدمة في التحليل الوزني ففي طرق الترسيب تتفاعل المادة المراد تحليلها كيميائياً مع الكاشف الكيميائي لإعطاء ناتج ذي قابلية ذوبان محدودة إذ بعد إجراء الترشيح والعمليات الأخرى الملائمة يوزن الراسب الصلب ذو التركيب الكيميائي المعروف .

أما في طرق التطاير فإنها تعتمد علي فصل المادة المراد تعيينها علي هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج ، وهنا يعتمد التحليل علي وزن المادة المتطايرة أو علي وزن المادة المتبقية وسوف نتعامل مع طرق الترسيب لأنها أكثر شيوعاً واستعمالا من الطرق التي تتضمن التطاير .

وتتطلب عملية التحليل الوزني قياسي عملين رئيسين ، وخاصة وزن النموذج المأخوذ ووزن الناتج ذي التركيب المعلوم والمشتق من النموذج . وعادة فإن هذه البيانات تحول النسبة المئوية للمادة المحللة بواسطة عملية حسابات بسيطة فإذا كانت A هي المادة المحللة فيمكن كتابة :

$$\% A = \frac{\text{وزن } A}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

وفي أغلب الأحيان لا يمكن إيجاد وزن المادة A مباشرة . وبدلاً من ذلك فإن المكونات الموزونة التي تم فصلها أما أن تحتوي علي المادة A أو يمكن ربطها كيميائياً مع A . وفي كلتا الحالتين ، تحتاج الي المعامل الوزني **Gravimetric**

Factor لغرض تحويل وزن الراسب إلي ما يقابله من وزن المادة . إن خصـــائص هذا المعامل يمكن توضيحها كما يأتي :

$$\text{المعامل الوزني} = \frac{\textit{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها}}{\textit{الوزن الجزيئي للمادة الموزونة}}$$

ومن الأسس المهمة التي يجب إتباعها لإيجاد المعامل الوزني :

1- إن المعامل الوزني يجب أن يحتوي علي الصيغة الكيميائيـــة للمـــادة المـــراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة المعلومة في المقام .

2- إذا كان هنالك ذرة مشتركة بين الصيغتين في البسط والمقام فعلينا أن نضرب البسط أو المقام أو كليهما برقم أو رقمين مختلفين بحيث يكون عدد هذه الذرات المشتركة متساوياً في البسط والمقام .

وفي الجدول التالي توضيح لاستخراج المعامل الوزني لبعض المواد .

كما يمكن أن توضح كيفية حساب المعامل الوزني بالأمثلة الآتية :

مثـــال (1)

ما عدد جرامات **Cl** الموجودة في راسب **AgCl** . الذي تزن **0.408** جم ؟

الحـــــل :

وزن الكلوريد = وزن الراسب × المعامل الوزني .

$$\text{المعامل الوزني للكلوريد} = \frac{\text{الوزن الذري للكلوريد}}{\text{الوزن الجزيئي لـ } \mathbf{AgCl}}$$

$$= \frac{35.5}{143.4} = \mathbf{0.2474}$$

جدول يوضح كيفية إيجاد المعامل الوزني لقسم المواد

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
1- البروميد (Br)	AgBr	الوزن الذري (Br) / الوزن الجزيلي لـ AgBr
2- الكبريتات (SO_4)	$BaSO_4$	الوزن الجزيلي لـ (SO_4) / الوزن الجزيلي لـ $BaSO_4$
3- Fe_3O_4	Fe_2O_3	الوزن الجزيلي لـ $2Fe_3O_4$ / الوزن الجزيلي لـ $3Fe_2O_3$
4- Fe	Fe_2O_3	الوزن الذري للحديد ×2 / الوزن الجزيلي لـ Fe_2O_3
5- P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	الوزن الجزيلي لـ P_2O_5 / الوزن الجزيني لـ $Mg_2P_2O_7$
6- MgO	$Mg_2P_2O_7$	الوزن الجزيلي لـ 2MgO / الوزن الجزيلي لـ $Mg_2P_2O_7$
7- يوديد (I)	$Hg_5(IO_6)_2$	الوزن الذري لليود 2I / الوزن الجزيلي لـ $Hg_5(IO_6)_2$
8- HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	الوزن الجزيلي لـ HgO ×5 / الوزن الجزيلي لـ $Hg_5(IO_6)_2$
9- فوسفات البوتاسيوم K_3PO_4	K_2PtCl_6	الوزن الجزيلي لـ $2XK_3PO_4$ / الوزن الجزيلي لـ $3XK_2PtCl_6$
10- SO_3	$BaSO_4$	الوزن الجزيلي لـ SO_3 / الوزن الجزيلي لـ $BaSO_4$

وزن الكلوريد = 0.408×0.2474

= 0.110 جم

مثـــال (2)

ما وزن كلوريد الألومونيوم الذي يقابل **0.408** جم من كلوريد الفضة ؟

الحـــــل :

من المعروف أن كل $AlCl_3$ تعطي ثلاثة من $AgCl$ لذلك فإن :

$$\text{المعامل الوزني لكلوريد الألمونيوم} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الألومونيوم}}{\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة} \times 3}$$

$$= \frac{133.3}{143.3 \times 3} = 0.310$$

وزن كلوريد الألومونيوم = وزن الراسب × المعامل الوزني

= 0.408×0.310

= 0.1266 جم

الحسابات في المثالين متشابهة . وفي كلاهما يعطي وزن مادة واحدة بواسـطة الناتج الذي يتضمن وزناً معلوماً لمادة أخري والنسبة التي تحتوي علي أوزان الصيغة الوضعية الجرامية . أن هذه النسب هي العامل الوزني . وفـي المثـال الثـاني مـن الضروري أن يضرب وزن الصيغة الوضعية الجرامية لكلوريد الفضة بـ 3 وذلـك لكي يتم موازنة عدد الكلوريد الذي يظهر في البسط والمقام للمعامل الوزني .

مثـــال (3)

ما وزن Fe_2O_3 الذي يمكن الحصول عليه من 1.63 جم Fe_3O_4 ؟ ما المعامـــل الوزني لهذا التحول ؟

الحــــــل :

إنه لمن الضروري أن يفترض بأن كل Fe في Fe_3O_4 قد تحول الـــي Fe_2O_3 وإن كمية الأوكسجين متوفرة لغرض الحصول علي التغيير .

$$2Fe_3O_4 + O \longrightarrow 3Fe_2O_3$$

وزن أكسيد الحديديك Fe_2O_3 = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\text{المعامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } Fe_2O_3 \times 3}{\text{الوزن الجزيئي لـ } Fe_3O_4 \times 2}$$

$$= \frac{159\times7\times3}{231.5\times2} = 0.103$$

وزن أكسيد الحديديك = 1.63×0.103

= 1.69 جم

وفي جميع المعاملات الوزنية المدروسة فإن التكافؤ الكيميـــائي بـــين البســـط والمقام يحدث بموازنة بسيطة لعدد ذرات العنصر (من غير الأكسجين) الموجودة في كليهما.

صفات الرواسب والكواشف المرسبة في التحليل الوزني :

Properties of Precipitates and reagents for gravimetric analysis :

إن الكاشف المرسب المثالي للتحليل الوزني يتفاعل بصورة انتقائية مع المــادة المحللة ليعطي راسباً له خصائص :

1- له ذوبانية منخفضة لكي يمكن إهمال الخسارة الناجمة من هذا المصدر .

2- تسهيل عملية ترشيحه وغسله لكي يكون خالياً من الملوثات .

قابلية الترشيح ونقاوة الرواسب :

تتأثر عملية الترشيح والتنقية بواسطة حجم الدقائق للطور الصلب . أن العلاقة بين حجم الدقائق وسهولة الترشيح هي علاقة خطية **straight for ward** وإن الرواسب الكبيرة أو العريضة تسترجع من خلال الوسائط المسامية والتي تعطي ترشيحاً سريعاً . أما الرواسب الدقيقة فإنها تحتاج الي ترشيح مكثف وتسبب بطء في سرعة الترشــيح . إن تأثير حجم الدقائق علي نقاوة الراسب هو أكثر تعقيداً وفي الغالب قلة إذابة الملوثات وجد بأنها تزيد من حجم الدقائق .

العوامل التي تحدد حجم دقائق الراسب :

إنه من المؤكد علي أية حال من أن حجم دقائق الراسب المتكون تتأثر بعدد مــن المتغيرات العملية . وهي كما يلي :

1- الحرارة .

2- ذوبانية الراسب في الوسط الذي يكون فيه .

3- تراكيز المتفاعلات .

4- معدل سرعة خلط الكواشف

أن تأثير هذه المتغيرات يمكن أن تؤخذ بنظر الاعتبار علي الأقل نوعيــاً وذلــك بغرض أن حجم الدقائق يمكن أن تتصل بصفة منفردة للنظام تدعي بحالة فوق الإشباع النسبي **relative super saturation**

relative super saturation (فوق الإشباع النسبي) = $\frac{Q-S}{S}$

حيث أن **Q** هي تركيز المذاب و **S** الإذابة عند حالة الاتزان خلال تكوين الراسب الشحيح الذوبان ، فإن أية زيادة من الكاشف المرسب يمكن أن تجعل المحلول ، في أية لحظة ، في حالة فوق الإشباع أي أن **QS** وتحت معظم الظروف فإن هـــذه الحالـــة الثابتة سوف تزول عادة بعد مدة قصيرة وذلك بتكوين الراسب ، وعلي أية حال فـــإن الظواهر العملية تقترح بإن حجم دقائق الراسب تتناسب عكسياً مع معدل درجة حالـــة فوق ألإشباع النسبي الموجودة بعد أي زيادة للكاشف ، ومتي ما كان **Q – S / S** كبيراً فإن الراسب يميل أن يكون غروياً ومتي ما كان هذا الوسيط **Parameter** صـــغيراً فإن الراسب الناتج سوف يكون بلورياً .

ميكانيكية تكوين راسب : Mechanism of Precipitate Formation

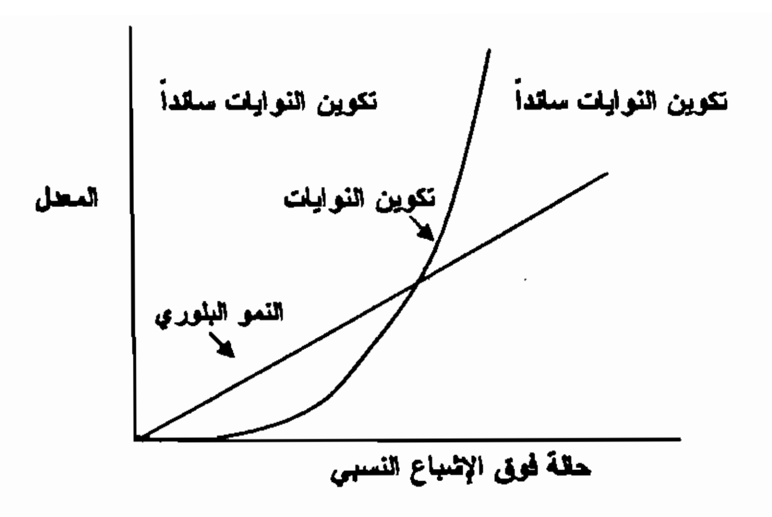
إن معدل تكوين النوية يعتقد بأنه يزداد أسياً مع حالة فوق الإشباع النسبي فـــي حين أن معدل نمو الدقائق يظهر تقريباً علاقة خطية لهذا الإحداثي أي أن معدل تكوين النواة .

Rate of Nucleation (سرعة تكوين النواة) = $K_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n$

إذ إن يعتقد أن **n** تساوي **4** معدل تكوين النواة

Rate of Growth (معدل النمو) = $K_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right)$.

تكون عادة K_2 أكبر من K_1 وعليه فعندما تكون حالة فوق الإشباع النسبي قليلـــة يكون النمو هو السائد وعندما تكون حالة فوق الإشباع كبيـــرة فـــإن طبيعـــة الدالـــة الحامضية ربما تجعل هذه العملية تظهر بالقرب من إخراج نمو الدقائق . ويمكـــن أن توضح التأثيرات في الشكل التالي :



السيطرة العملية علي حجم الدقائق :

إن حجم دقائق الرواسب التي تعتمد في ذوبانيتها علي الدالة الحامضية يمكـن أن تزداد بزيادة من خلال عملية الترسيب . وتتضمن المتغيرات العملية التي تقلـل فـوق الإشباع والتي تؤدي إلي راسب بلوري ، أن ارتفاع درجة الحرارة لزيادة S والمحاليل المخففة لتقليل Q ، والزيادة البطيئة لكاشف المرسب مع الرج الجيد كذلك لتقليل قيمة Q . مثال ذلك يمكن الحصول علي دقائق كبيرة الحجم سهلة الترشيح من أوكـزالات الكالسيوم في وسط حامضي يكون فيه الملح معتدل الذوبان . يمكن اكتمـال الترسـيب بالإضافة البطيئة لمحلول الأمونيا حتى تصبح الدالة الحامضية عالية وذلـك لغـرض التحليل الكمي لأوكزالات الكالسيوم ، حيث أن الراسب المتكون خلال هـذه الخطـوة يضاف إلي المادة الصلبة . ولقد وجد أن المادة الصلبة البلورية هي أسهل تعاملاً مـن العالق الغروي لهذا السبب يفضل عادة نمو الدقائق علي تكوين نويات أخري في أثناء عملية الترسيب .

الرواسب الغروية :

إن الدقائق الغروية الانفرادية تكون صغيرة إذ أنهـا لا تلتصـق علـي الوسـط المرشح الاعتيادي ، والأبعد من ذلك فإن الحركة البراونيـة **Brownian Motion**

تمنع مثل هذه الدقائق من الاستقرار تحت تأثير الجاذبية . وعلي أية حال فإن الـدقائق الانفرادية لمعظـم الغرويـات يمكـن أن تتخثـر **Coagulate** أو تتجمـع لتعطـي **agglomerate** كتلاً غير بلورية سهلة الترشيح وتستقر بسرعة في القعر .

تخثر الغرويات :

هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسرع من عملية التخثر وهي :

1- التسخين

2- التحريك

3- زيادة الكتروليت الي الوسط .

ولتفهم تأثيرات هذه القياسات نحتاج إلي نوضح ثبات العالق الغروي . إن الدقائق الانفرادية في الغرويات النموذجية تحمل أما شحنة موجبة أو سالبة بوصـفها نتيجـة إدمصاص الأيونات الموجبة أو الأيونات السالبة علـي سـطوحها . أن وجـود هـذه الشحنات أثبت تجريبياً وذلك من ملاحظة انتقال الدقائق تحت تأثير المجال الكهربائي . إن عملية التخثر غالباً ما تحدث وذلك بالتسخين لمدة قصيرة من الوقت ، خاصة عندما ترافقها عملية الرج . وإن زيادة درجة الحرارة من الإدمصاص والشحنة الكلية علـي الدقائق ، وفضلاً عن ذلك فإن الدقائق سوف تكتسب طاقة حركية كامنة للتغلب علـي الحاجز لكي يقترب بعضها من بعض . وتوجد طرق كثيرة وفعالة لعملية التخثر وذلك زيادة تركيز الإلكتروليت للمحلول عن طريق زيادة مركـب أيـوني . وتحـت هـذه الظروف ، فإن حجم المحلول الذي يحتوي علي أيونات كافية ذات شحنة معاكسة لكي تعادل الشحنة علي الدقائق تصبح قليلة . هذا وإن إدخال الكتروليت له تأثير علي تقلص طبقة الأيونات المقابلة التي تؤدي إلي تكون الشحنة السطحية للدقائق أكثـر تعـادلاً . وبنقصان الشحنة المؤثرة للدقائق سوف تقترب أكثر الواحدة من الأخرى .

تعمير الرواسب : Aging of Pecipitates

إن تعمير الراسب يحدث في أثناء عملية يطلق عليها الهضـم **digestion** إذ تتضمن عملية الهضم إبقاء الراسب بتماس مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية

لزمن معين وربما يتغير من بضع دقائق إلي ساعات عديدة . ولقد تبين عن عملية التعمير حدوث أنواع عديدة من التغيرات في معظم الرواسب في أثناء عملية الهضم وتكون الجسيمات الأولية المترسبة حديثاً غير نقية نسبياً وغالباً ما تكون صغيرة جداً كما أنها تكون أما غروية أو غير منتظمة الشكل كما أن اتساع المساحة السطحية وعدم انتظام أشكال هذه الجسيمات يؤدي إلي التصاق الشوائب بين طياتها ويعمل التعمير علي :

أولاً : ترتيب الأيونات في البلورات ليس علي السطوح حسب بل في الداخل أيضاً .

ثانياً : نمو البلورات الأولية وذلك عن طريق تكثيف الأيونات علي السطوح واندماج البلورات الصغيرة معاً .

ثالثاً : ذوبان الزوايا الحادة لتكوين أيونات في المحلول يجعلها تترسب مرة ثانية بأشكال مجوفة وفراغية تجعل سطوح البلورات ملساء وشكلها متكاملاً .

ويجب أن نذكر هنا عدداً من الحقائق ومنها : أن بلورات الغروية التي تكون تراكمات مثل **AgCl** وأكسيد الحديديك المائي تستفيد من عملية التعمير لكنها لا تنمو مطلقاً إلي حجوم أكبر من حجوم البلورات الغروية أما جسيمات الأنواع الأخرى من الرواسب فتمر في أثناء الحالة الغروية خلال نموها وتكون معرضة ظاهرياً إلي العمليات نفسها في التراكمات الغروية وتستمر بالنمو لإعطاء بلورات كبيرة وسهلة الترشيح .

السيطرة علي حجم البللورة : Control of Crystal Size

من المعروف أن الراسب الأقل ذوباناً يكون عامة بشكل بلورات صغيرة الحجم خلال عملية الترسيب العادية في حين يكون من المحبذ زيادة حجم البلورة إلي أكثر ما يمكن خلال مدة التحليل علي هذا الأساس ومن أجل زيادة البلورة يمكن إجراء العمليات المختبرية الآتية :

<u>1- الترسيب في محاليل ساخنة :</u>

تكون قابلية ذوبان معظم الأملاح في المحاليل الساخنة أكثر من قابلية ذوبانها في المحاليل الباردة مما يجعل الراسب أكثر ذوباناً . وتميل البلورات عند التبريد إلي النمو

عن طريق تكثيف الأيونات علي سطوحها وكذلك عن طرقة اندماج البلورات الصغيرة معاً إلي كتل كبيرة ويعمل ذلك علي جعل المواد التي يمكن أن تلوث البلورات أكثر ذوباناً ولهذا يكون لهذه المواد ميل قليل إلي تلويث الراسب .

2- ضبط الأس الهيدروجيني pH للمحلول :

إن عملية الترسيب تبدأ عادة بأقل pH ممكنة بحيث يجعل معظم الرواسب والملوثات الممكنة أكثر ذوباناً ، وفضلاً عن ذلك إذا كان الراسب كثير الذوبان بسبب انخفاض قيمة pH المحلول يمكن رفع pH المحلول ببطء ، والسماح لجسيمات الراسب بالنمو ببطء إذ أن النمو البطيء للبلورات يسمح لهذه البلورات بالوصول إلي أكبر حجم .

3- زيادة العامل المرسب ببطء مع التحريك :

يعمل علي تقليل عدد جسيمات الراسب الأولية إلي أقل ما يمكن بحيث أن عدد البلورات الأولية كلما كان قليلاً لزيادة العامل المرسب بإدخاله أي المحلول ببطء وبصورة متجانسة .

تبعثر الغرويات : Peptization of Colloids

هي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلي جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح ، وتحدث هذه العملية عادة في الرواسب الغروية عند استخدام ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب . إن الغسل ليس عملية فعالة علي وجه الخصوص لإزالة التلوثات الممدصة ولكنها علي أية حال تزيل الإلكتروليت المسئول عن التخثر من داخل السائل الذي يكون بتماس مع المادة الصلبة . فعندما يزال الإلكتروليت فإن طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثانية في الحجم . وإن قوي التنافر المسئولة عن تكون الحالة الغروية سوف تستعاد وأن الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المتخثرة . إن ماء الغسيل سوف يصبح متعكراً نتيجة نزول قسم من الدقائق الصغيرة الغروية من خلال ورقة الترشيح .

الترسيب من محلول متجانس :

Precipitation from homogeneous solution

إن العامل المرسب ، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الإشباع النسبي دائماً منخفضة ولا تظهر أية زيادة موضعية للكاشف بسبب أن العامل المرسب يظهر متجانساً في داخل المحلول . وعموماً فإن الرواسب الغروية والبلورية المتكونة من محلول متجانس هي أفضل للتحليل من الرواسب المتكونة من الزيادة المباشرة للكاشف .

غالباً ما تستخدم اليوريا لتوليد محلول متجانس لأيون الهيدروكسيد . ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية :

$$H_2N-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-NH_2 + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^{+} + 2OH^{-}$$

ومن أهم مزايا الترسيب المتجانس :-

أولاً : تنمو بلورات الراسب في هذه الطريقة نمواً بطيئاً مكونة بلورات كبيرة الحجم منتظمة الشكل ولها مواصفات مثالية عند موازنتها ببلورات الراسب المتكونة بالطرق العادية .

ثانياً : تكون البلورات الكبيرة واللامثالية بهذه الطريقة سهلة الترشيح والغسل وتجفف عادة بسهولة إعطاء وزن ثابت .

ثالثاً : يكون الراسب المتكون بالطرق المتجانسة خالياً من المواد الملوثة ويمكن حرق الراسب غالباً إلي وزن ثابت عند درجات حرارية أقل مما يحتاجه الراسب المحضر بالطرق الاعتيادية .

طرق التحليل الوزني : Gravimetric Methods

يمكن تقسيم طرق التحليل الوزني المتعددة على ثلاث مجاميع من الطرق :

1- طرق الانحلال والتطاير

2- طرق العزل

3- طرق الترسيب الوزني

أولاً : طرق الانحلال والتطاير : Volatilization Methods

أ - انحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية :

وجد أن انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخري معلومة الصيغة الكيميائية يمكن وزنها بسهولة ، فمثلاً يكون انحلال كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكاربونات المغنسيوم $MgCO_3$ بتسخينها في درجات الحرارة العالية الي أكاسيدها CaO و MgO محررة غاز ثاني أكسيد الكربون المتطاير . إذ يمكن إجراء التعيين المباشر بوزن المادة المتبقية بعد الإزالة التامة لثاني أكسيد الكربون . ويبين الجدول التالي انحلال عدد من المركبات غير العضوية الصلبة في الدرجات الحرارية القابلة لها وما من شك في أن هناك تطبيقات عملية تقنية لهذه الطريقة .

ب - امتصاص النواتج الغازية :

تمتص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية ومن وزنها بميزان حساس . ومن الأمثلة على ذلك تحليل خليط من بخار الماء وثاني أكسيد الكربون حيث يمرر الخليط أولاً في أنبوب جاف موزون يحتوي علي بركولات الماغنسيوم غير المائية غير المائية ليمتص الماء وثانياً في أنبوب موزون آخر ألياف مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم الذي يمتص غاز أكسيد الكربون . ويمكن امتصاص الماء بالمواد الممتصة له مثل P_2O_5 ، $CaCl_2$ ، H_2SO_4 وغيرها مما يستعمل بكثرة لامتصاص الماء في الحالات التي يكون فيها الماء أحد نواتج تفاعل تأكسد المركبات العضوية المحتوية في تركيبها علي الهيدروجين بواسطة الأوكسجين .

التفاعـــــــــــــل	درجة الحرارة م°	ضغط الانحلال جو
$2NaHCO_{3(S)} \longrightarrow Na_2CO_{3(S)} + H_2O + CO_{2(g)}$	270	1
$Li_2CO_{3(s)} \longrightarrow Li_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$	910	0.05
$Na_2CO_{3(s)} \longrightarrow Na_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$	1180	0.05
$Ca_2CO_3 \longrightarrow Ca_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$	990	0.05
$MgCO_{3(s)} \longrightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$	550	1
$2BaCO_{3(s)} \longrightarrow BaCO_3.BaO_{(L)} + CO_{2(g)}$	1350	1
$Ag_2CO_{3(s)} \longrightarrow Ag_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$	220	1
$Ag_2O_{(s)} \longrightarrow Ag_{(s)} + ½ O_{2(g)}$	300	1
$HgO_{(s)} \longrightarrow Hg_{(L)} + ½ O_{2(g)}$	100	1
$BaO_{2(s)} \longrightarrow BaO_{(s)} + ½ O_{2(g)}$	800	1
$LiCl\text{-}H2O_{(s)} \longrightarrow LiCl_{(s)} + H_2O_{(g)}$	100	5014
$CaC_2O_{4(s)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} + CO_{(g)}$	475	1
$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	900	1

ثانياً : طرق العزل : Isolation Methods

تعزل في هذه الحالة كمية معينة من المادة المحللة في حالة نقية وتوزن فـــي الميزان . وتستعمل هذه الطريقة ، مثلاً في تعيين الذهب والنحاس كمياً في ســـبائكها ، حيث يتم الحصول علي أيونات الذهب والنحاس في المحلول عند إذابة عينة معينة من سبيكة في الماء الملكي . إن الذهب المنفصل يرشح ويغسل بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك لإزالة المواد الشائبة ، ثم يوضـع مع ورقة الترشيح في بوضقة خزفيــة نظيفة ذات وزن ثابت وتجفف وتحرق وتحمص لإزالة المواد المتطايرة وتـــوزن بعـــد

التبريد . ولغرض تعيين النحاس يؤخذ الراشح المتبقي ويمرر فيه تيار كهربائي ثابت في ظروف معينة فيترسب فلز النحاس كمياً علي كاثود موزون متعادل . ومن الفرق في الوزن قبل التحليل وبعده نحصل علي وزن النحاس ، وتسمي هذه الطريقة بطريقة التحلل الوزني الكهربائي .

ثالثاً : طرق الترسيب الوزني : **Gravimetric Precipitation Methods**

تتضمن طرق التحليل الوزني عملية الوزن مرتين :

الأولي : قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج المراد تحليله
والثانية : تكون بعد انتهاء عملية الفصل بالترسيب وعمليات الترشيح والغسل والتجفيف والحرق والتحميص والحصول علي المادة بصورة نقية وبصيغة كيميائية معلومة . وفي كل عملية تعيين وزني بالترسيب يتكون الراسب بمزج محاليل مادتين كيميائيتين أو أكثر ويجب أن تكون طبيعة التفاعلات التي تجري خلال عملية المزج لتكوين رواسب معروفة ، كما يجب أن تكون طبيعة العلاقة والتأثيرات المتبادلة بين الراسب والمحلول الذي انفصل عنه واضحة ، وأن يكون الترسيب كمياً وغير ملوث بمادة أخري .

ويتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية لغرض الحصول علي الراسب كمياً وبنقاوة عالية جداً . وهذا يتطلب نقل الراسب نقلاً تاماً إلي ورقة ترشيح خاصة ومن ثم غسله من الشوائب بمحاليل غسل خاصة لا تترك أثراً . وأخيراً يجب أن يجفف تحت ظروف لا يحدث فيها تفكك أو تأكسد . ويجمع الراسب عادة في ورقة ترشيح علي قمع مخروطي الشكل . ويجري نقل الراسب كمياً علي السطح المرشح بمساعدة قنينة الغسيل . وعند جمع الراسب وغسله علي ورقة ترشيح عديمة الوزن (الرماد) **Ashless filter paper** فإن مخروط الورقة يجب أن ينقل إلي بودقة نظيفة جافة ذات وزن ثابت معلوم . ثم يسخن الراسب في البودقة تسخيناً تدريجياً إلي درجة **800** ° م . وبهذه الطريقة يصبح الراسب جافاً جفافاً تاماً وتحترق ورقة الترشيح . وإذا ما جمع الراسب في بودقة ترشيح موزونة فإن الترشيح يمكن

تسريعه باستعمال مضخة ماصة بلطف ، ثم تجفف بودقة الترشيح مع الراسب تحت ظروف معتدلة ، في درجة حرارة 110 °م أو في مجفف مفرغ **vaccum desicator**

الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :
Properties of Preciptates used in Gravimetric Analysis :

هناك صفات أساسية وأخري مرغوب فيها يجب توافرها في الراسب الملائم للتحليل الوزني . والصفات الأساسية تشمل ما يأتي :

1- <u>التركيب الكيميائي :</u> من الضروري اختيار الرواسب المعروف تركيبها الكيميائي.

2- <u>الذوبانية :</u> يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً .

3- <u>التكوين البلوري :</u> يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترشيحها بورقة الترشيح .

4- <u>النقاوة :</u> يجب أن يكون الراسب خالياً تماماً من الشوائب .

5- <u>الثبات :</u> يجب أن يكون الراسب ثابتاً عند درجات حرارة التجفيف .

القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الرواسب :
Rules of Precipitating and filteration of Precipitates Principle :

1- يجب أن يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالدقة المطلوبة في طرقها تحليلية خاصة .

2- يجب أن يضاف عامل الترسيب ببطء إلي ساخن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية وبثبات . أن أفضل أشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسب ببطء وينتشر عبر المحلول انتشارا منتظماً .

3- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بإضافة الإلكتروليتات مثل أملاح الألومونيوم أو مواد أخري كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر الرواسب .

4- يجب أن يهضم الراسب – ترك الراسب لمدة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة . ولمدة من الزمن ويفضل أن يجري ذلك في محلول حار يحرك بين آن وآخر ما لم نتوقع حدوث ترسب لاحق **Post precipitation** لمواد أخري سائبة وفي هذه الحالة يجب أن يرشح الراسب حالاً في أثناء مدة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق .

5- يجب أن يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي علي تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الألومونيوم أو نترات الألومونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل .

المرسبات : **Precipitating**

1- المرسبات غير العضوية : **Inorganic Precipitating Agents**

إن معظم المرسبات غير العضوية المستعملة في التحليل الوزني الكمي وفصل الأيونات . أما أن تكون أملاحاً لحوامض ضعيفة مثل الكربونات ، والكبريتيدات ، والكرومات ، والكبريتات أو هيدروكسيدات الفلزات وغيرها . وهذا النوع من المرسبات علي الأغلب غير متخصص **non specific** إذ انه غالباً ما يرسب في آن واحد عدداً من أيونات الفلزات مما يسبب التداخل **Intergerence** عند تحليل أحدها باستعمال ذلك المرسب .

ولقد وجد أن أهم المرسبات غير العضوية محلول الأمونيا الذي يستعمل لترسيب الحديد والألومونيوم والكروميوم وغيرها مثل كبريتيد الهيدروجين لترسيب أيونات النحاس والزنك والزرنيخ والأنتيمون والقصدير والكادميوم والجرمانيوم .وكبريتيد الأمونيوم لترسيب أيونات الزئبق والكوبلت ، وأوكزالات الأمونيوم لترسيب الكالسيوم .

2- المرسبات العضوية : Organic Precipitating Agents

وجد كثيراً من مركبات تحتوي علي كربون مفيدة في ترسيب الأيونات غير العضوية ، وأن معظم الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعاً ما مركبات معقدة . حيث كثيراً من هذه الكواشف تشكل مع الأيونات غير العضوية مركبات غير أيونية **nonionic** تكون ذائبة في المذيبات العضوية ولهذا فإن هذه العوامل يمكن استعمالها لفصل الأيونات عن بعضها بطرق الاستخلاص بالمذيب **solvent extraction methods** واستعمال طرق التحليل الطيفية **spectrophotometric methods** .

عوامل تكوين المعقدات : Complex forming agents

تعد عوامل تكوين المعقدات مواد لها القدرة علي تكوين مركبات تناسقية غير ذائبة **insoluble coordination compounds** مع الأيونات ولا سيما الأيونات الفلزية . وتمتلك هذه الكواشف مجموعتين عاملتين **tow functional groups** علي الأقل وكمثال تكون مجموعة حامضية عند أحدي النقاط في الجزيئة وذرة أو مجموعة قاعدية عند نقطة أخري في الجزيئة ومجموعة كافية من الذرات بين هاتين النقطتين لتكوين حلقة مؤلفة من خمسة أو ستة أعضاء (ذرات) بضمنها ذرة الفلز عضواً في هذه الحلقة . ولهذا يمكن أن تشكل جزيئات المواد العضوية نوعين من الروابط مع أيون الفلز رابطة أيونية **ionic bond** وأخري تساهمية تناسقية **coordinate cavalent bond** ويسمي المركب الناتج مركباً مخلبياً **Chelate compound** ومن أهم المرسبات العضوية التي تستعمل بكثرة :

<u>أولاً - 8-هيدروكسي كوينولين : 8-Hydroxy quinoline</u>

إن هذا الكاشف يتفاعل مع ما يقارب **24** أيوناً موجباً لتكوين مركبات تناســقية شحيحة الذوبان وتسمي المركبات الناتجة بالأوكزين ويمكن توضيح تفاعل المغنســيوم مع **8** – هيدروكسي كوينولين كما يأتي :

إن درجة ذوبان أوكزينات الفلزات **metal oxinates** تتغير كثيراً بتغير الأيــون الموجب . فضلاً عن أنها تعتمد علي **pH** بسبب مصاحبة تكوين البروتونات لتفاعــل المخلبات **Chelate reaction** ، وعلي هذا الأســاس يمكــن رفــع انتقائيــة **8** – هيدروكسي كوينولين بدرجة معقولة عن طريق السيطرة علي الـــ **pH** .

<u>ثانياً – α نيتروزو – β – نفثول : **α – Nitroso – β – naphthol**</u>

يعد هذا الكاشف أحد الكواشف العضوية الانتقائية ، إذ يتفاعل مع الكوبلت (**II**) لإعطاء معقد الكوبلت (**III**) الذي له التركيب CoA_3 ، علماً أن A^- هــي القاعــدة المرافقة **Conjugate base** للكاشف ، وقد لوحظ أن تكوين الناتج يتضمن كلاً مــن تأكسد الكوبلت وترسيبه بواسطة الكاشف وينتج عن هذا تلوث الراسب بنواتج الاختزال ولهذا فمن الشائع محلياً حرق المعقد في الأكسجين لتكوين CoO_4 ويمكن أداء الحــرق بطريقة أخري في جو من الهيدروجين لتكوين العنصر صيغة وزنية .

إن أكثر تطبيقات **α** نيتروزو – **β** – نفثول أهمية استعماله في تقدير الكوبلت بوجود النيكل ، علماً أن هناك أيونات أخري تكون راسباً مع هذا الكاشف مثل البزموث (**III**) والكــروم (**III**) والزئبــق (**II**) والقصــدير (**IV**) والتيتــانيوم (**III**) والفناديوم (**V**) .

ثالثاً – ثنائي مثيل جلاي أوكزيم : Dimethyl glyoxime

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - C - CH_3 \\ \quad\ \| \quad\ \| \\ HO - N \quad N - OH \end{array}$$

إن المركب التناسقي الذي يتكون من تفاعل ثنائي مثيل جلاي أوكزيم مع البلاديوم هو المركب الوحيد الذي يكون شحيح الذوبان في المحلول الحامضي ، كما أن مركب النيكل هو الوحيد الذي يترسب في محيط قاعدي ضعيف .

عوامل تكوين الأملاح : Salt forming agents

1- بورن رباعي فنيل الصوديوم :
Sodium teta phenyl boron ($(C_6H_5)_4B^-Na^+$)

يعد هذا الكاشف مثلاً مهماً علي لكواشف العضوية المرسبة التي تكون رواسب شبيهه الأملاح Salt like precipitate ويعد هذا كاشفاً مرسباً خاصاً لأيونات البوتاسيوم والأمونيوم في محاليل الحوامض المعدنية الباردة إذ تتداخل في هذه الحالة أيونات الزئبق (II) والسيزيوم فقط ولذا يجب إزالتها قبل البدء بالترسيب .

$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$

2 - البنزدين : Bengzidine

يعد البنزدين من الكواشف المكونة للأملاح . إذ تترسب الكبريتات مع البنزدين في وسط حامضي ضعيف علي شكل $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_2$ وتزداد درجة ذوبان هذا الراسب بسرعة مع درجة الحرارة وكذلك مع حامضية المحيط ويجب السيطرة علي كل من هذين المتغيرين .

3 - الأحماض الأرسونية المعوضة :

$$R - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{As}}}} = O$$

إن R في هذا التركيب تمثل جذراً عضوياً كالفنيل أو البروبيل . وقد وجـد أن عدداً كبيراً من الحوامض الأرسونية تنتج رواسب شبيهة الأملاح مع أيونات الفلـزات الرباعية كالقصدير والزركونيوم والتيتانيوم (Sn , Zr , Ti) ويتألف الراسب عـادة من مولين أثنين من المرسب ومول واحد من الأيون الرباعي .

مميزات طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية :

Advantages of methods of precipitation with organic reagents :

1- تكون المرسبات العضوية انتقائية **Selective** أو يمكن جعلها انتقائيـة عـن طريق حجب **masking** المحلول أو تثبيت **pH** المحلول .

2- تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتص الشوائب بشـدة وإن الترسيب المشارك نتيجة الإدمصاص قلما يسبب أخطاء تجريبيـة وذلـك لإمكانية غسل الرواسب وتنظيفها بسهولة .

3- تجفف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل مـن 100 ° م وهنـاك بعض الشواذ فمثلاً في حالة راسب أوكزينات المغنسيوم فإن الراسب يجفـف عند درجة حرارة أقل .

4- تعطي الكميات القليلة من الأيون المترسب كميات كبيرة من الراسب . ويؤدي هذا إلي تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث في أثناء الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5- تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية ولهذا يمكن فصلها عن المحاليل المائية بطريقة الاستخلاص بالمذيب وكـذلك عن طريق الترسيب . أما إذا كانت المحاليل المحضرة ملونة فـيمكن تقـدير كمية المادة المراد تحليلها بسرعة باستخدام الطرق الطيفية .

مساوئ العوامل الترسيبية العضوية :

Disadvantages of organic precipitation agents :

1- تكون الرواسب لزجة دائماً فتلتصق بشدة علي جدران الأوعية الزجاجية بحيث من الصعوبة نقلها من وعاء إلي آخر ، علماً أن استخدام أوعية البولي إثيلـين تقلل أحياناً من هذه المشكلة .

2- لا تكون الكواشف العضوية نقية جداً ، ولا يكون تحضير معظم هذه الكواشف مثالياً كما تكون تنقيتها غير كاملة ، ويمكن أن يسبب هذا تفاعلات جانبية نتائج غير متوقعة أحياناً . وغالباً ما توجد حاجة اختبار تأثير الكاشف وذلك بتحليـل نماذج مجهولة المحتويات .

3- إن الكواشف المرسبة العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء وغالباً ما تكـون قليلة الذوبان في محلول الترسيب . إن الزيادة القليلة من الكاشـف يمكـن أن تسبب تلوثاً للراسب ، ومن الضروري علي أية حال إضافة كمية كافيـة مـن الكاشف المرسب ليتفاعل مع الأيون المترسب جميعه .

ملخص الطرق العامة لضمان الحصول علي راسب ذي نقاوة معقولة :

1- إزالة الأيونات الغريبة التي قد تلوث الراسب بالإكتناء ، قبل إجـراء عمليـة الترسيب

2- الترسيب بالزيادة البطيئة مع التحريك المستمر للمحلول المخفف للمادة المرسبة إلي المحلول الحار المخفف للأيون المتفاعــل . إن زيادة المحلوليــن لبعضهما (الأيون المتفاعل إلي المرسب أو بالعكس) قد يكون ذا أهمية من ناحية تقليل الترسيب المشارك الامتزازي ولذا يجب استعمال الأسلوب الأكثر فائدة .

3- عندما ينبغي زيادة الكترووليت مبلد فإنه يجب الانتباه إلي الاختيار علي أســاس تجنب حصول تلوث إمتزازي خطير علي الراسب من أيونات الإلكتروليت .

4- يجب إجراء تخفيف يعقبه إهتضام في درجات حرارة عاليــة ، بعــد عمليــة الترسيب مباشرة وذلك لزيادة حجم الدقائق بحيث تعطي درجــة مــن النقــاوة للرواسب . وهذه النقطة مهمة خاصة للراسب البلوري أما بالنســبة للراســب المتخثر فإنها تكون قليلة الفاعلية في زيادة حجم الدقائق ولها أن تسبب تنظيمــاً للدقائق وتنقية لها . أما بالنسبة للرواسب الجلاتينية فيجب أن تطــول العمليــة لتسمح للراسب بالتكتل قبل عملية الترشيح .

5- عند توقع حدوث ظاهرة الترسيب اللاحق **Post Precipitation** يجــب أن نقيد طول مدة الإهتضام لتقليل التلوث الناجم عن هذه الظاهرة .

6- يجب إجراء عملية إعادة الترسيب لتنقية الرواسب الملوثة بالترسيب المشــارك الامتزازي أو بسبب قسم من أنواع الامتزاز والاكتفاء كلما كانت درجة التنقية النسبية تقل بزيادة عدد مرات إعادة الترسيب . علماً أن هذه العملية غير فعالة في إزالة التلوث الناجم من إكتفاء الأيونات الغريبة وتكون البلورات المختلطة .

7- إذا اقتضت الضرورة يجب أن يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه .

" أمثلـــة محلولـــة "

مثـــال (1)

ما عدد جرامات الكلوريد الموجودة في **0.204** جم من راسب كلوريد الفضة .

الحـــــل :

وزن الكلوريد = وزن الراسب × المعامل الوزني .

$$= \frac{\text{الوزن الذري للـ } Cl}{\text{الوزن الجزيئي لـ } AgCl}$$

$$= 0.474 \times 0.204$$

= **0.505** جم

مثـــال (2)

أحرق نموذج يزن **0.704** جم من مسحوق الغسيل التجاري إلي درجة الحـــرارة الحمراء لتحطيم المواد العضوية وأذيب الراسب المتبقية في حـــامض الهيـــدروكلوريك الســـاخن لتحويـــل **P** إلـــي H_3PO_4 ثـــم تـــم ترسـيب الفوسـفات علـــي شـــكل $MgNH_4PO4.6H_2O$ بإضافة Mg^{2+} ومحلول الأمونيا وبعد الترشيح والغسل أحرق الراسب عنـــد درجـــة حـــرارة **1000** ° م وتحـــول إلـــي $Mg_2P_2O_7$ وقـــيس وزن $Mg_2P_2O_7$ فكان **0.432** جم . احسب النسبة المئوية للفسفور في النموذج :

الحـــــل :

$$\text{النسبة المئوية للفسفور } (P) = \frac{\text{وزن } Mg_2P_2O_7 \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= 100 \times \frac{\frac{2 \times \text{الوزن الذري } P}{}}{\frac{0.432 \times \text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}{0.704}}$$

$$= 100 \times \frac{0.2783 \times 0.432}{0.704}$$

$= 7.1 \ \%$

مثـــال (3)

نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي أذيب في الماء ورسب الكلوريد بمحلــول نترات الفضة معطياً جراماً واحداً من كلوريد الفضة فما وزن الكلور في النموذج ؟

الحـــــل :

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl$$

وزن الكلور = وزن الراسب (كلوريد الفضة) × المعامل الوزني

$$= 1.00 \times \frac{Cl}{AgCl}$$

$$= 1.00 \times \frac{35.5}{143.3}$$

= 0.2474 جرام

مثـــال (4)

إن الحديد الموجود في نموذج من كاربونات الحديدوز يحتوي علي شوائب متعادلة حول بالإذابة والأكسدة والترسيب والتحميص إلي Fe_2O_3 وزنه 1.00 جم . مـــا وزن الحديد الموجود علي شكل $FeCO_3$ أو علي شكل Fe أو FeO في النموذج .

الحـــــل :

لما كان موليـــن مـــن $FeCO_3$ (231.72) جم تعطـــي مولاً واحداً من Fe_2O_3 (159.7) جم فإن 1.00 جم من Fe_2O_3 نحصل عليها من

$$1.00 \times \frac{FeCO_3 \times O}{Fe_2\,O_3}$$

$$= \frac{231.7}{159.7} \times 1.00 \qquad = 1.451 \text{ g } FeCO_3$$

$$1.00 \times \frac{Fe \times 2}{Fe_2\,O_3}$$

$$= \frac{55.8 \times 2}{159.7} \times 1.00 \qquad = 0.6994 \text{ g } Fe$$

$$1.00 \times \frac{FeO \times 2}{Fe_2\,O_3}$$

$$= \frac{71.8 \times 2}{159.7} \times 1.00 \qquad = 0.8998 \text{ g } FeO$$

مثـــال (5)

ما النسبة المئوية للكبريت (S) في عينة من الفحم وزنها **2.0** جم ، أعطت راسباً من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وزنه **0.0840** جم . استعمل في حســاباتك المعامــل الوزني .

الحـــل :

يتأكسد الكبريت إلي الكبريتات كما يأتي :

$$S \text{ —— } SO_4^{2-}$$

ترسب كبريتات الباريوم بإضافة أيون الباريوم Ba^{2+}
(كلوريد الباريوم $BaCl_2$)

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

$$\frac{S}{BaSO_4} = \frac{32.0}{233.4} = 0.1374$$

وحيث أن :

وزن الكبريت في العينة = المعامل الوزني × وزن كبريتات الباريوم المترسبة .

= 0.0840×0.1374

= 0.0011541

إذن S % = $\frac{\text{وزن الكبريت}}{\text{وزن العينة}} \times 100$

= $\frac{0.0840 \times 0.1374}{2} \times 100$

= 0.577 %

مثــال (6)

ما النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الحاوية علي Fe_3O_4 إذا ما أعطيت عينة منه وزنها **0.0917** جم راسباً من Fe_2O_3 وزنه **0.0917** جم بواسطة التحليل الكمي الوزني ؟ وما النسبة المئوية لــ F_3O_4 في خام الحديد المذكور ؟

الحــــل :

إن المعامل الوزني لتحويل الحديد إلي أكسيد الحديديك Fe_2O_3 هو

$$\frac{2Fe}{Fe_2O_3} = \frac{55.85 \times 2}{159.7} = 0.6994$$

وزن الحديد = وزن أكسيد الحديديك المتكون × المعامل الوزني

$$= 0.0917 \times 0.6994$$

$$= 0.065135$$

$$\% \ Fe = \frac{\text{وزن الحديد}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{0.0917 \times 0.6994}{0.2824} \times 100$$

$$= 22.71 \ \%$$

وكل الجزء الثاني من السؤال علينا أن نستخرج أولاً المعامل الوزني لتحويل Fe_3O_4 إلي Fe_2O_3 المترسب

علي حسب المعادلة :

$$2Fe_3O_4 \rightleftharpoons 3Fe_2O_3$$

حيث تجد أن كل وزنين جزيئين من Fe_3O_4 تتحول إلي 3 أوزان جزئيين من Fe_2O_3
وعلي هذا فإن المعامل الوزني في هذه الحالة هو

$$\frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3} = \frac{231.55 \times 2}{159.7 \times 3} = 0.9666$$

وزن Fe_3O_4 = المعامل الوزني × وزن الراسب

$$\% \; Fe_3O_4 = \frac{\text{وزن } Fe_3O_4}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{0.9917 \times 0.9666}{0.2824} \times 100$$

$$= 31.4 \; \%$$

مثـــال (7)

ما النسبة المئوية للكلور في نموذج وزنه **2.000** جم من كلوريد الصوديوم غيـــر النقي الذي أذيب في الماء ورسب بنترات الفضة فترسب **4.6280** جم مـــن كلوريـــد الفضة ؟

الحـــــل :

المعامل الوزني للكلوريد في **AgCl** هو

$$\frac{Cl}{AgCl} = \frac{35.45}{43.32} = 0.2474$$

$$\% Cl = \frac{\text{وزن الراسب كلوريد الفضة} \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= \frac{0.2474 \times 4.628}{2.000} \times 100$$

$$= 57.25 \%$$

مثـــال (8)

نموذج من المجنتايت غير النقي Fe_3O_4 وزنه **0.5** جم حوله بالتفاعل الكيميـــائي الي Fe_2O_3 وزنه **0.4110** جم ما النسبة المئوية لـــ Fe_3O_4 في المجنتايت ؟

الحـــــل :

$$\text{المعامل الوزني} = \frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3} = 0.9666$$

$$Fe_2O_4 = \frac{0.9666 \times 0.4110}{0.5000} \times 100$$

$$= 79.46 \%$$

مثـــال (9)

أعطيت **2.56823** جم من كلوريد الصوديوم النقي جداً وزناً قدره **6.2971** جـــم من كلوريد الفضة فإذا كانت الأوزان الذرية للكلور والفضة هي **35.457** ، **107.880** علي التوالي فما الوزن الذري للصوديوم .

الحـــــل :

وزن NaCl = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$= \text{وزن } AgCl \times \frac{NaCl}{AgCl}$$

$$2.56823 = 6.2971 \times \frac{NaCl}{AgCl}$$

$$2.56823 = 6.2971 \times \frac{Na + 35.475}{107.88 + 35.475}$$

إذن الوزن الذري لـ Na = 23.02

مثـال (10)

كم مللتراً من محلول كلوريد الباريوم (الـذي يحتـوي علـي 90.0 جـم مـن $BaCl_2.2H_2O$ في اللتر) يجب إضافتها لترسيب الكبريتات علي شكل $BaSO_4$ من محلول يحتوي علي 10.0 من مادة $10H_2O$. النقية ؟

الحـــل :

لما كان كل مول واحد من Ba^{2+} يتفاعل مع مول واحد من SO_4^{2-} كما في المعادلة

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

فإن مولاً واحداً من $BaCl_2.2H_2O$ (244 جم) تتفاعل مـع مـول واحـد مـن $Na_2SO_4.10H_2O$ (322 جم) وعليه فالنسبة البسيطة بين الأوزان الجزيئية تكون هي المعامل الوزني لإجراء التحول الضروري للأوزان وهكذا .

$$\text{وزن } BaCl_2.2H_2O = \frac{BaCl_2 2H_2O}{Na_2SO_4.10H_2O} \times 100$$

$$= \frac{244}{322} \times 100$$

= 7.58 جم من $BaCl_22H_2O$

ولما كان كل ملليتر من محلول الكاشف المرسب يحتـوي علـي 0.0900 جـم مـن $BaCl_2.2H_2O$ فحجم المحلول المطلوب هو

$$\frac{7.58}{0.0900} = 84.2$$ ملليتر

* الأسئلـــــة *

1- ما أسس التعيين الوزني أ – بالترسيب ، ب- بالتبخير ؟

2- عرف الصيغة الترسيبية والصيغة الوزنية وأذكر المتطلبات الضرورية لكل منهما في التحليل الوزني .

3- ما الغرض من استعمال زيادة من المادة المرسبة عند الترسيب ؟ ولماذا يجب أن لا تكون الزيادة كبيرة جداً ؟

4- ماذا نعني بالمعامل الوزني ؟ أحسب المعامل الوزني لإيجاد :

أ- كمية الكبريت من وزن $BaSO_4$

ب- كمية الفضة من وزن Ag_2S

جـ- كمية الزنك من وزن $Zn_2P_2O_7$

5- أوجد النسبة المئوية للفضة في $AgNO_3$ إذا علمت أن الترسيب من محلول يحتوي **0.5** جم من هذا الملح يعطي **0.4216** جم **AgCl** ؟

6- ما وزن كبريتات الحديدوز $FeSO_4.7H_2O$ الذي ينبغي أن يؤخذ لتعيين الحديد بصورة أكسيد الحديديك Fe_2O_3 إذا كان وزن الأخير يساوي **0.2** جم ؟

7- متي يكون فصل الأيونات المختلفة ضرورياً ؟ ولماذا تكون هذه العملية في التحليل الكمي أكثر تعقيداً مما عليه في التحليل النوعي ؟

8- أذكر أسماء أهم المرسبات اللاعضوية المستعملة لفصل الأيونات وأعط أمثلة علي استعمالاتها .

9 – أذكر أسماء أهم المرسبات العضوية وما مزاياها وما أفضليتها علـي المرسـبات اللاعضوية ؟

10- ما طرق الفصل الأخرى عدا الترسيب ؟



الباب التاسع

طرق التحليل الطيفى

الباب التاسع

" طرق التحليل الطيفي "

Spectroscpic Methods of Analysis

التحليل الضوئي : Photometric Analysis

إن امتصاص **Absorption** وانبعاث **Emission** الطاقة الإشعاعية بواسطة الجزيئات أو الذرات هو الأساس الذي يعتمد عليه كثير من الطرق في الكيمياء التحليلية إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول علي معلومات كمية ونوعية ، فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط **lines** أو الحزم **bands** الامتصاصية والإنبعاثية التي تحدث في الطيف الكهرومغناطيسي **Electromagnets Spectrum** دليلاً علي وجود مادة خاصة أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المجهول من قياس شدة **Intensity** خطوط امتصاص وانبعاث المجهول والمحلول القياسي ، ويمكن رسم شكل بياني بين الطاقة الإشعاعية الممتصة أو المنبعثة بدلالة الموقع علي الطيف الكهرومغناطيسي ويسمي بالطيف **Spectrum** ويقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة **Wave Length** .

مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

Regions of the Electromagnetic Spectrum :

يشغل الطيف البصري **Optical Spectroscopy** منطقة علي الطيف الكهرومغناطيسي بين 100 أنجستروم (A^{o}) و 400 (mμ) ويبين الجدول مواقع الطيف الكهرومغناطيسي ونوع الطيف الذي يمكن الحصول عليه في كل منطقة والعمليات الذرية والجزئية الحادثة .

جدول يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

المنطقة (الأشعة)	الحدود (بالوحدة المعروفة)	العمليات الذرية أو الجزئية
اشعة جاما (Gama ray)	nm $10^{-2} - 10^{-4}$	تحويل نووي (Nuclear Transition)
الأشعة السينية (X-ray)	nm $2\text{-}10^{-2}$	انتقال الكتروني في المدار الداخلي (Inner electron Transition)
المنطقة فوق البنفسجية Ultraviatiolet (u.v)	nm 400 – 2	انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)
المنطقة المرئية Visible	nm 750 – 400	انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)
تحت الحمراء (Intra red)	nm $25 \times 10^{3} - 750$	اهتزازات جزينية Molecular transition

وحدات القياس : Units of Measutrement

يمكن التعبير عن موقع الامتصاص أو الانبعاث بثلاث وحدات مختلفة هي :
وحدات طول الموجة والنبذبة أو التردد **Frequency** والطاقة . أن وحـدات طـول الموجة (λ) هي السنتيمتر والمليمايكرون ($m\mu - 10^{-7}$ سم) والنانوميتر ($nm - 10^{-7}$ سم) والأنجستروم ($A^{\circ} - 10^{-8}$ سم) والمايكروميتر ($\mu m - 10^{-4}$ سم) ، أما وحدة النبذبة فهي دورة كل ثانية (هيرتـز **Cycles per second HZ**) بينمـا تكون وحدة الطاقة إلكترون فولت (**mev , kev , ev**) والكـالوري (**kcal , cal**) والإعداد الموجية **wave number** ، سم $^{-1}$ (cm^{-1}) .

يخضع الامتصاص والانبعاث لقوانين الكم **quantized** ويمكن تثبيت علاقة بـــين الطاقة والذبذبة وطول الموجة . وللطاقة علاقة مع الذبذبة يمكن توضـــيحها بالمعادلـــة الآتية :

$$E = h\nu$$

حيث أن **E** تمثل الفوتون المنبعث أو الممتص بالإرج و **h** هـــو ثابـــت بلانـــك **Blanks Constant** ويساوي 6.626×10^{-27} إرج ثانية وأن **v** هـــي الذبذبـــة أو التردد بالهيرتز (**HZ**) . يمكن ربط التردد مع طول الموجة من خلال سرعة الضوء **C** بالمعادلة .

λ (cm) × (HZ) = (ث / سم 3 × 10^3)

بالتعويض في المعادلة الأولي ينتج :

$$H = hc / \lambda$$

عند قياس λ بالسنتيمتر (سم) فإن :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

ويعبر عن $\bar{\nu}$ بوحدة سم $^{-1}$ ويسمي بالعدد الموجي **wave number** ولهذا نحصل علي المعادلة التالية :

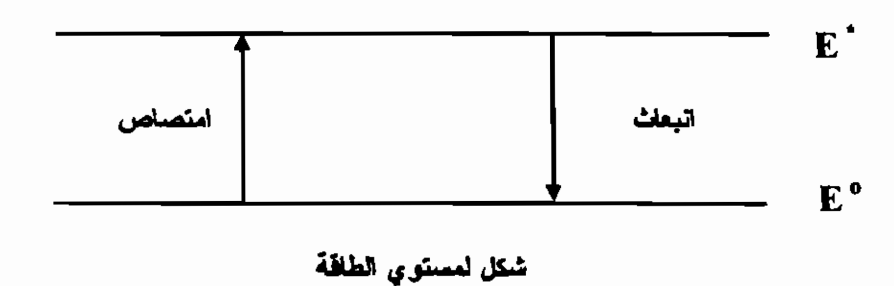
$$E = h\,\bar{\nu}\,c$$

ومن الملاحظ أنه عندما تزداد الطاقة يقل طول الموجة بينما يتناسب التردد تناسباً طردياً مع الطاقة .

إمتصاص وإنبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية :

Absorption and Emission of Electromagnetic Spectrum :

عند امتصاص الطاقة من قبل ذرة أو جزيئة تنتقل أو تتحرك الذرة أو الجزيئية إلي حالة ذات طاقة عالية ، ولكل حالة متهيجة عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات المتعددة الممكنة من خصائص ذرة أو جزئية معينة ويبين الشكل الآتي رسماً تخطيطياً بسيطاً لمستويات طاقة ذرة أو جزيئة ، ويشير الخطان الأفقيان إلي مستويات طاقة الجسيم وأن E^o هي الحالة الإلكترونية المستقرة ذات الطاقة المنخفضة Electronic ground state وأن E^* هي الحالة الإلكترونية المتهيجة ذات الطاقة العالية electronic excitedstate . عند إعطاء طاقة علي شكل حرارة أو ضوء فإن للإلكترون المقدرة علي الانتقال من E^o إلي E^* .



شكل لمستوي الطاقة

بحيث تكون الذرة أو الجزيئة بعد امتصاص هذه الطاقة في حالة متهيجة ويمكن أن يفقد الجسم وهو في حالة تهيج الزيادة في الطاقة بعدد من العمليات هي :

أولاً : يمكن أن يصطدم الجسيم المنشط مع جزيئات المذيب أو أي جزيئات أخري وينقل طاقته إلي محيط هذه الجزيئات .

ثانياً : يمكن أن يصبح الجسيم خاملاً عن طريق تحرير أو إنبعاث الفوتون الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات E^* و E^o وفي كلتي الحالتين تنتهي الجزيئة أو الذرة إلي الحالة الإلكترونية المستقرة .

أن حركة أو انتقال الإلكترون من $E - E^{o}$ أي عملية الامتصـــاص يتطلـــب إضافة طاقة وأن طاقة هذا الانتقال تساوي الفرق بين مستويات الطاقة . أما الانبعـــاث يكون علي عكس هذه الحالة إذ يعود الإلكترون من $E^{*} - E^{o}$ ويصاحب هذه العمليـــة انبعاث فوتون **Photon** وإن طاقة الشعاع المنبعث تكافئ الفرق بين $E^{*} - E^{o}$ ويطلق علي توزيع الأشعة الممتصة أو المنبعثة بدلالة الطول الموجي بـــالطيف **Spectrum** ويمكن تمييز نوعين من الأطياف (الأطياف الامتصاصـــية والأطيـــاف الانبعاثيـــة) اعتمادا علي ميكانيكية التكوين .

ويمكن ملاحظة الأطياف الجزئية في الحالات الامتصاصية والانبعاثية حيث أن الأطياف الانبعاثية الجزئية تكون قليلة الأهمية وذلك بسبب ميل هذه الجزيئـــات علـــي التكسر أو التفكك عند التهيج . أن تفسير الأطياف الجزئية يعتمد أيضـــاً علـــي مبـــدأ أينشتاين **Enstein** المكافئ والذي تمثل بالمعادلة الآتية :

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

أما بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرات **diatomic molecules** يحدث انتقـــالات إلكترونية – دورانية واهتزازية فإذا أهمل التداخل بين هذه الانتقالات فإن الفـــرق فـــي الطاقة يمكن أن يعطي بدلالة ثلاثة حدود مستقلة .

$$h\nu = \Delta E\,(E'e - E''e) + (E'v - E''v) + (E'r - E''r)$$

منطقة الطيف المناسبة	الطاقة الإلكترونية أشعة مرئية فوق البنفسجية	الطاقة الإهتزازية أشعة تحت الحمراء	الطاقة الدورانية أشعة مايكروئية
	(visible or UV)	IR	microwave

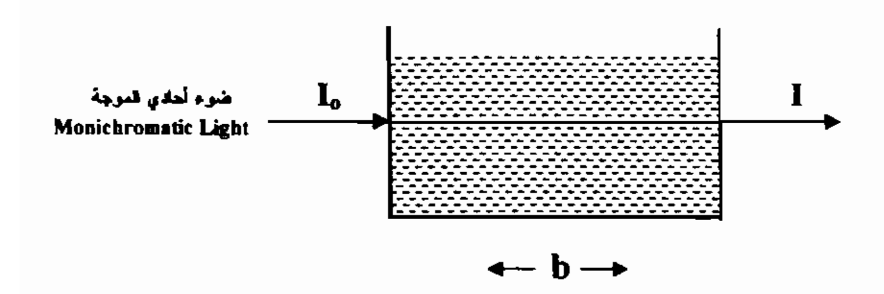
إن حدوث الانتقالات الإلكترونية تسبب تكوين أعظم طاقة حيث أن هذه الانتقالات تكون مقترنة أو متحدة مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية ولهذا فإن أطياف الأشـــعة المرئية فوق البنفسجية للجزيئات تتكون نوعاً ما من الحزم .

قوانين الطاقة الإشعاعية : Laws of photometry

تعتمد التحليلات الكمية الطيفية علي قوانين أساسية :

أ - قانون لاميرت : Lamber law

وينص علي أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن امتصاص المحلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية (أو الجسم في حالة الأجسام الصلبة) كما في الشكل التالي :



فإذا كانت I_o تمثل شدة الشعاع الساقط **Incident beam** و I تمثل شدة الشعاع النافذ **transmitted beam** و b عرض الخلية بالسنتيمتر و T النفاذية **Transmittance** وتساوي $\frac{I}{I_o}$ ، فإن قانون لامبرت ، حسب التعريف ، يعبر عنه بالمعادلة التالية : -

$$\text{Log } \frac{I}{I_o} = A = ab$$

$$\text{Log } \frac{1}{T} = A = ab$$

حيث أن A = الامتصاص **Absorbance** و a ثابت الامتصاص **Absorptivity Constant** وهو ثابت لجميع تراكيز مادة معينة في مذيب معين ويتغير بتغير المادة أو بتغير المذيب .

ب - قانون بيير :

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية :-

$$A = \text{Log}\,\frac{I_o}{I} = a\,.\,c$$

حيث أن C = تركيز المحلول مول / لتر .

جـ - قانون بيير - لامبرت :

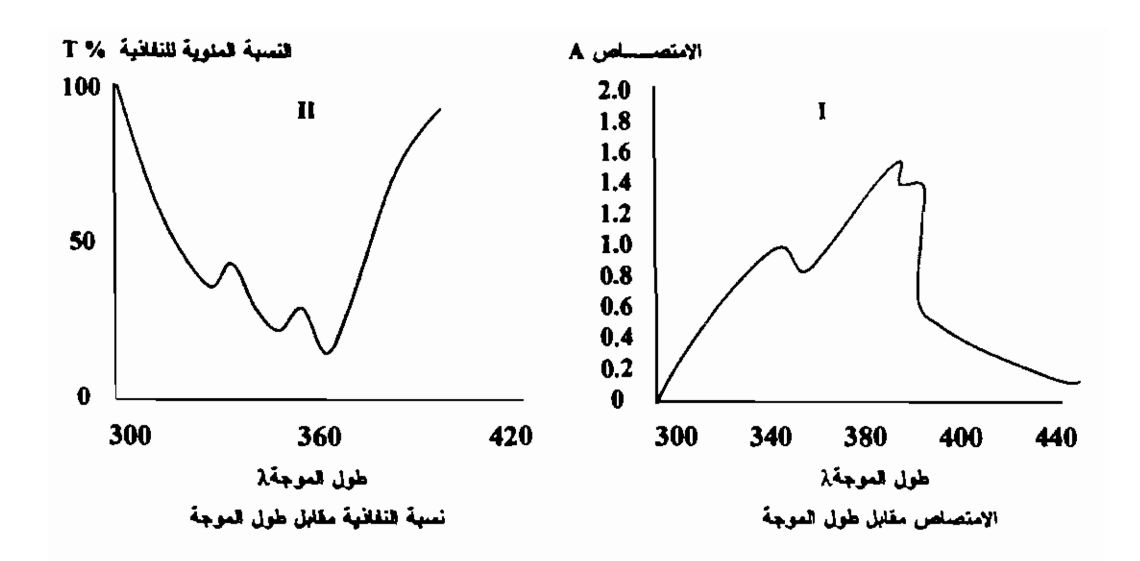
يسمي القانون العام للامتصاص أيضاً نتيجة اندماج قانوني بير ولامبرت ويمكن توضيحية بالمعادلة الأتية :-

$$\text{Log}\,\frac{I_o}{I} = \in .\, b\,.\, c = A$$

علماً بأن $\in$ هو معامل الامتصاص المولاري **molar absorptivituy** وله وحدة (لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$. لتر / مول . سم) .

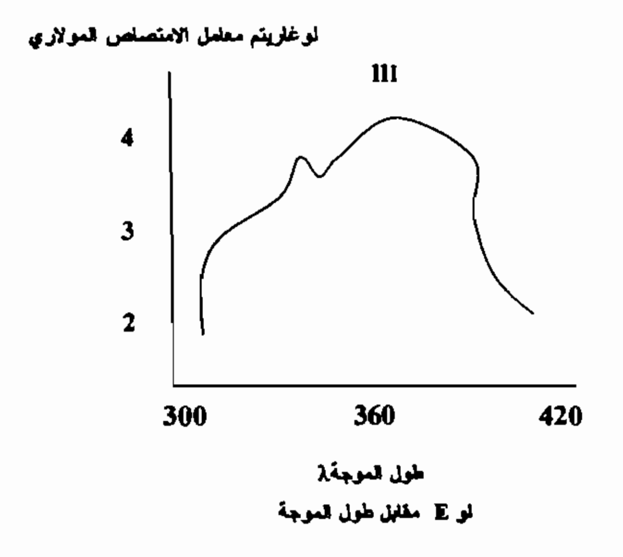
الطيف والتركيز : The spectrum and concentration

يمكن عرض المعلومات عن طريقة رسم الطاقة (المنبعثة أو الممتصة) بدلالة الامتصاص وأكثر الطرق شيوعاً هي رسم الامتصاص أو النسبة النفاذية أو لوغاريتم $\in$ مقابل الطول الموجي أو بالتردد كما هو مبين في الأشكال التالية .



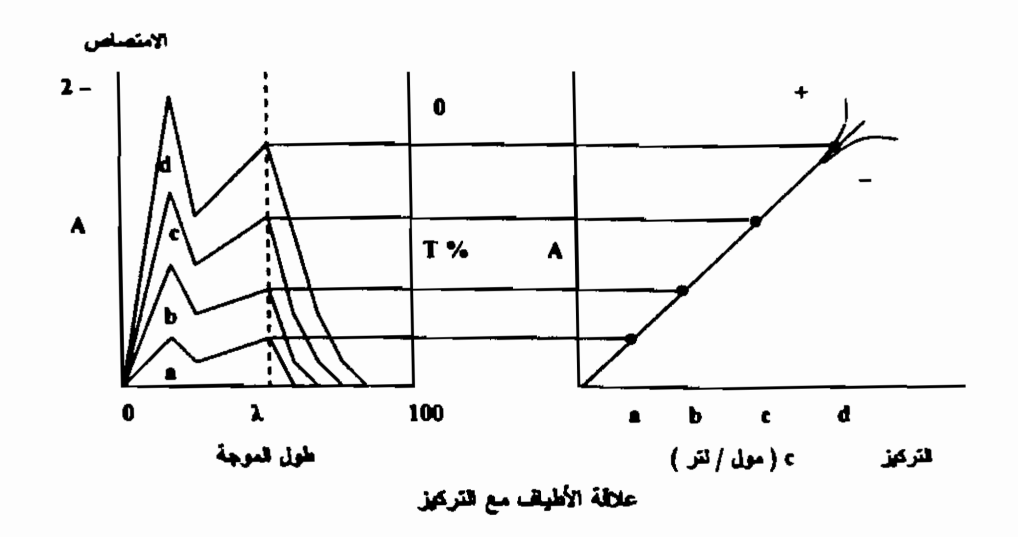
نسبة النفاذية مقابل طول الموجة

الامتصاص مقابل طول الموجة



لو E مقابل طول الموجة

أما الشكل التالي فيمثل منحنيات الامتصاص ونلاحظ أنه كلما زاد التركيز . فإن الامتصاص (A) يزداد بينما تقل النسبة المئوية للنفاذية (T %) . ويمكن الحصول علي دالة خطية عند رسم الامتصاص مقابل التراكيز عند طول موجي قـرب أقصـي امتصاص **absorption maxima**



علاقة الأطياف مع التركيز

الانحراف عن قانون بيير : Deviation from Bee's Law

يمكن ملاحظة الانحرافات في قانون بيير عندما يكون رسم التركيز مقابل الامتصاص غير خطي ويسمي الانحراف باتجاه الإحداثي العمودي بالانحراف الايجابي **Position deviation** بينما يسمي الانحراف باتجاه الإحداثي الأفقي بالانحراف السلبي **Negative deviation** .

ومن أهم مسببات مثل هذا الانحراف هي :

1- ظروف التجربة : مثل درجة الحرارة والضغط والمذيب والزمن .

2- الأخطاء الآلية : تنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الآلة المستخدمة مثل ضياع الأشعة وقلة استقرارية المصدر الضوئي والخلية الكهروضوئية وآلة اختيار الطول الموجي **wave length selector** والمسيطر علي الفتحة الضوئية **slit control** والأجهزة الكهربائية وجودة الأجزاء البصرية وعدم إمكانية الحصول علي أشعة ضوئية أحادية الموجة بصورة عملية .

3- التغيرات الكيميائية : تتضمن التغيرات في الاتزان الكيميائي والأس الهيدروجيني **pH** ووجود كواشف معتمدة إضافة إلي ذلك يمكن أن تتغير

الصيغة الكيميائية للجسيمات الممتصة عند تخفيف العينة مما يسبب تغيير طول الموجة عند أقصي امتصاص (λ max) كما في تخفيف أيون الدايكرومات :

$$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{-2} + 2H^+$$

برتقالي — أصفر

λ max = 250,450 nm — λ max = 375 nm

4- معامل انكسار العينة **refractive index** يعتمد معامل الامتصاص المولاري علي معامل انكسار المادة وهكذا فإن تغيير التركيز يسبب تغيير معامل انكسار المحلول ينتج عنه انحراف في قانون بير .

صفات المحاليل الملونة التي تقاس بالمطياف الفوتومتري :

1- أن يكون لون المحلول ذات شدة λ كافية يسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة المحللة ولا يضمحل بسرعة .

2- أن لا يتأثر اللون نسبياً بتغيير الأس الهيدروجيني **pH** ودرجة الحرارة .

3- أن لا يظهر اللون بسرعة كما يجب أن يكون الكاشف الكيميائي ذاته غير ملون أو أن لا يعطي إمتصاصاً شبيهاً بالمركب الملون .

4- أن يكون التفاعل ذا انتقائية عالية .

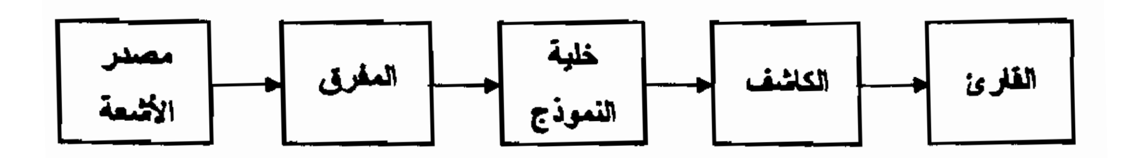
5- من المحبذ أن يمتص المحلول الملون بقوة في منطقة الطيف المرئية أفضل من امتصاصه في المنطقة فوق البنفسجية وذلك لأن هناك عدداً كبيراً من المـــواد التي من المحتمل أن يتداخل امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية .

6- أن يكون الناتج الملون مذاباً في المحلول المائي أو في مذيب عضـــوي غيـــر ممزوج .

7- أن يتبع الناتج الملون قانون بير وعندئذ يعطي دقة أعلي من الناتج الملون الذي لا يتبع قانون بير .

المطيـــــاف :

يتألف المطياف العادي البسيط **Spectrophotometer** من مصدر الأشــعة **Source of radiation** والمفرق **monochromator** وخليــة العينــة **cell of sample** والكاشف **detector** كما هو مبين في الشكل التالي :

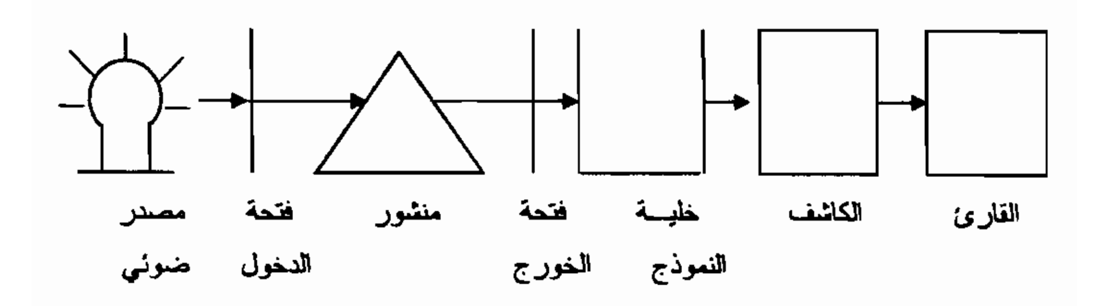


يوضع محلول المادة المراد فحصها (قياس امتصاصها) في طريق الأشعة مــع المحلول الذي يحتوي علي جميع المواد المراد قياس تركيزها وتقارن الامتصاصـــات حيث يكون الفرق بينهما بسبب المادة المراد قياس تركيزها . وهنـــاك نوعـــان مـــن المطايفات :

1- المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة :

Single beam Spectrophotometer :

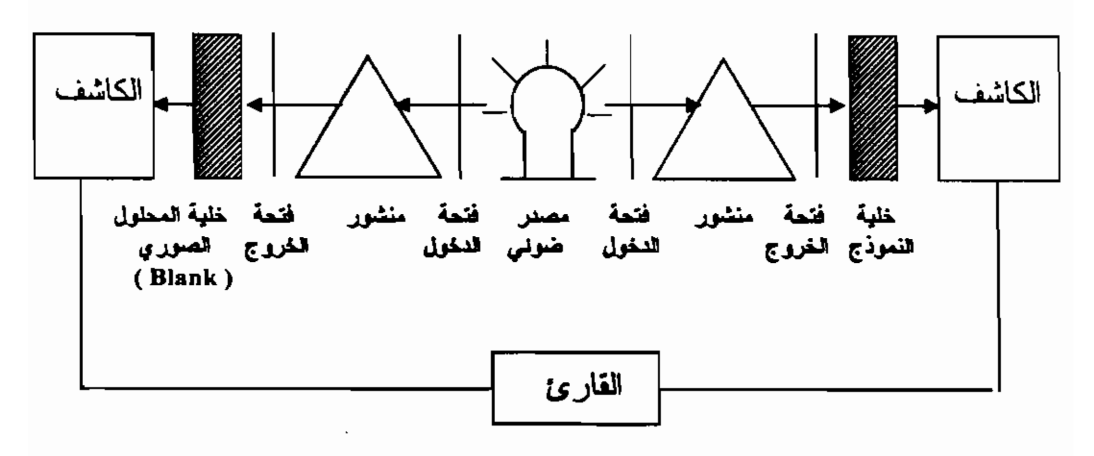
يمكن توضيح الأجزاء الرئيسية التي يتألف منها هذا الجهاز كما بالشكل إذ يمكن استخدام مفرق المنشور **prism** أو مفرق المحزز **grating** لتفريق الحزمة الضوئية وتحويلها إلي ضوء أحادي الموجة ، وعند استخدام مرشح **filter** بــدلاً مــن هــذه المفرقات يسمي الجهاز فوتــوميتر المرشـــح ذو الخليـــة الواحـــدة **one cell filter photometer** ويعمل هذا الجهاز عند طول موجي محدد لذلك ويستخدم للتقدير الكمي لمركب واحد عند توفر عدد كثير من نماذج مطلوب تحليلها ويجب أن يكون للمصـــدر الضوئي والكاشف درجة عالية من الاستقرارية ، ومن مساوئه أنه يقيس كمية الضـــوء الكلية المفقودة عند عبوره خلال النموذج بدلاً من قياس الضوء الممتص فقط .



المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

2- المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين :
Double beam Spectrophotometer :

يوضح الشكل التالي أجزاء المطياف ذي الحزمتين الضوئيتين وعنـــد اســـتخدام مرشح بدلاً من المنشور يسمي حينذاك فلتر فوتوميتر .



المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

يتكون الجهاز من مفرقين وكاشفين وخليتين يوضع في أحدهما العينــة المــراد تقديــره وفي الأخـــرى يوضع المحلـــول الـــذي يحـــوي المـــواد جميعها عدا العينة . (**Blank Solution**)

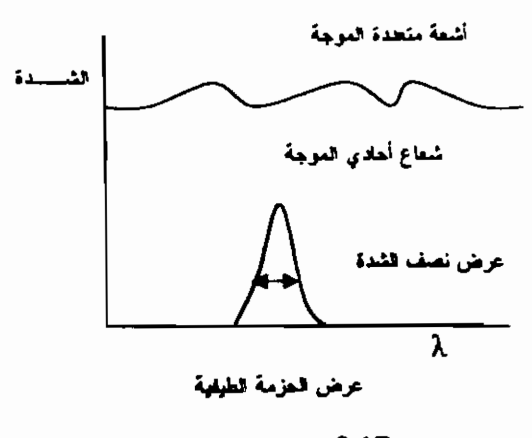
أجــزاء المطياف : Components of spectrophotometer

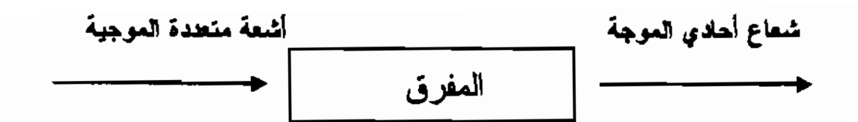
أولاً : مصادر الأشعة : Source of radiation

إن مصدري الأشعة الأكثر شيوعاً فــي الاســتعمال همــا مصــباح التجســتن **tungsten lamp** ومصباح التفريغ الهيدروجيني **hydrogen discharge lamp** . أن مصباح التجستن يشابه في عمله مصباح الضوء الكهربائي العــادي إذ يســخن التجستن الدقيق الكهربائي إلي درجة الحرارة البيضاء **white heat** . ولغرض إبقاء شدة الشعاع المنبعث ثابتة – يجب السيطرة بصورة مضبوطة علي التيــار الكهربــائي المغذي لهذا المصباح . ويتكون المصباح الهيدروجيني **Hydrogen Lamp** من غاز الهيدروجين تحت ضغط عال نسبياً إذ يتم تفريــغ المصــباح كهربائيــاً **electrical discharge** تتهيج جزيئات الهيدروجين كهربائياً وتبعث أشعة فــي المنطقــة فــوق البنفسجية ويعمل الضغط العالي علي زيادة الاصطدامات بين جزيئات الهيــدروجين ، مما يسبب انبعاث طيف مستمر **Continuous spectrum** من قبل الهيدروجين بدلاً من طيف الهيدروجين البسيط .

ثانياً : المفرقات (المونوكروميتر) : Monochromators

يستخدم المفرق لتفريق أو فصل الأشعة المحتويــة علي أطوال موجية متعــددة (أشعة متعددة الموجة **polychromatic radiation**) إلي شكل ملائم يحتوي علي طول موجي واحد (شعاع أحــادي الموجــة **monochromatic radiation**) . ويبين الشكل كيفية تحويل الأشعة متعددة الموجة إلي أشعة أحادية الموجة .





مقارنة بين الشعاع أحادي الموجة والشعاع متعدد الموجة

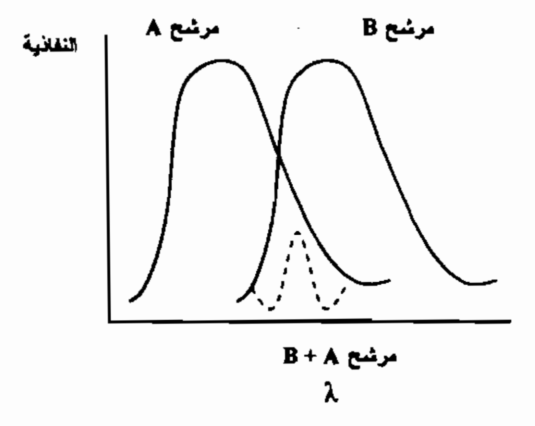
وهناك ثلاثة أنواع من المفرقات هي : -

1- المرشحات الضوئية : light filter

وهي أدوات تستخدم للحصول علي حزمة ضيقة من ناحية الطول الموجي وهناك ثلاثة أنواع من هذه المرشحات الضوئية :-

أ – المرشحات الزجاجية : Glass filter

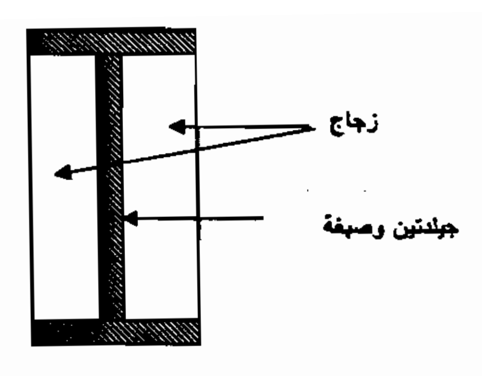
تتكون من قطع من الزجاج الملون تمتص أطوال موجية معينة وتمرر أخـــري ويكون الضوء النافذ من هذه المرشحات محتوياً علي حزمة **Band** عريضة وللحصول علي حزمة ضيقة يجب استعمال أكثر من مرشح واحد كما هو مبين في الشكل



منحنيات النفاذ لمرشحات زجاجية لوحدها وبالاتحاد

ب – مرشحات راتن : written filters

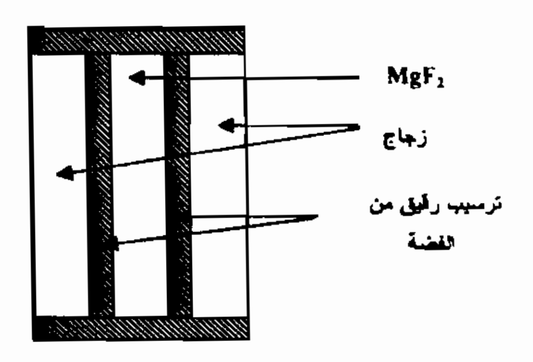
تتكون هذه المرشحات من نقع صبغة عضوية في الجيلاتين لمدة طويلـــة ووضـــع المادة الناتجة والتي تسمي بالفيلم الملون **coloured film** بين صفيحتين زجـــاجيتين كما في الشكل التالي . ويكون الضوء النافذ من المرشحات محتوياً علي حزمة صغيرة وضيقة .



(written filter) مرشح راتن

جـ – المرشحات التداخلية : Interference filters

تتكون هذه المرشحات من طبقة من شفافة من مادة فلوريد المغنسيوم MgF_2 مغطاة بطبقة رقيقة من الفضة كما بالشكل التالي :

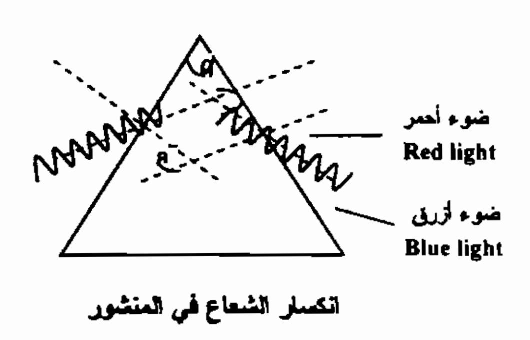


(Interference filter) مرشح داخلي

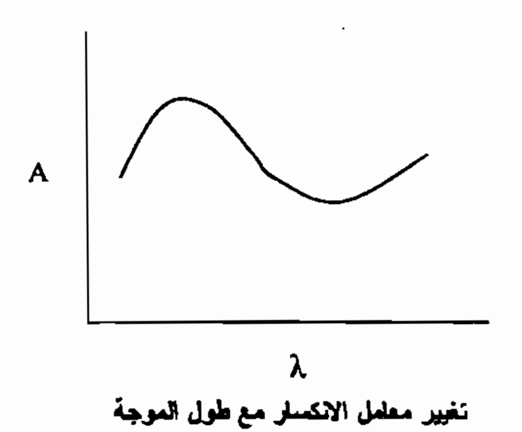
إذ تعكس الفضة نصف الأشعة الساقطة علي السطح تقريبا وتمح للنصف الآخر بالنفوذ ، ينتج هذا النوع من المرشحات حزمة ضوئية ضيقة **narrow band** ذات شفافية عالية **large transmittance** .

2- المنشورات : **Prims**

إن أكثر الطرق ملائمة في تكوين أشعة ذات طول موجي واحد تتضمن استخدام المنشورات إذ تقوم المنشورات بتفريق الضوء الأبيض إلـــي مكونـــات عــن طريـــق الإنكسارات **refraction's** لاحظ الشكل التالي :



انكسار الشعاع في المنشور



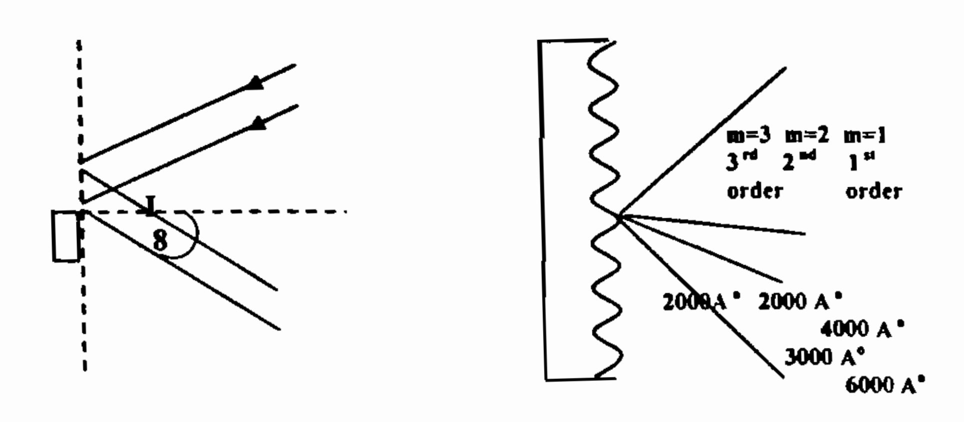
تغيير معامل الانكسار مع طول الموجة

ويعتمد تفريق الأطوال الموجية في المنشور علي التغيير في معامـــل انكســـار مـــادة المنشور بدلالة طول الموجة . والمواد المناسبة لصنع هذه المنشورات هي الزجـــاج أو الكوارتز **quartz** أو السيلكا **fused silica** وللزجاج قدرة عالية علي تفريق الضوء أكثر من الكوارتز والسيلكا ولكنه ليس نفـــاذاً **not transparent** للأشـــعة فـــوق بنفسجية بين 350 إلي 200 نانوميتر وذلك لأن الزجاج يمتص الأشعة بشدة عند هـــذه الأطوال الموجية ، كما تستخدم منشورات الكوارتز التي تكون شفافة في حدود الأشعة فوق البنفسجية بصورة شاملة في أجهزة الأطياف الأشعة فـــوق البنفســـجية وتكـــون

المنشورات السيلكا – نوعاً ما – أكثر شفافية في منطقة الأطوال الموجية القصيرة من الكوارتز .

3- المحزز : Grating

لقد أصبح هذا النوع من المفرقات في السنين الأخيرة أكثر المفرقات ملائمة وهو عبارة عن أداة تستخدم للحصول علي الأطياف . ويتكون المحزز من لوح زجاجي أو معدني مصقول يحفر علي سطحه عدداً كبيراً من أخاديد أحادية مستقيمة ومتوازية كما هو مبين في الشكل التالي :-



ويلاحظ أن الضوء الساقط علي كل حزمة ينحرف أو يتشتت في مدي زوايا معينة ، وكلما زاد عدد الأخاديد زادت قدرة المحزز علي تفريق أشعة ذات أطوال موجية قصيرة .

ثالثاً : الكواشف : Dectors

يعمل الكاشف علي قياس شدة الشعاع الساقط عليه إذ يعمل علي تحويل الطاقة الإشعاعية إلي طاقة كهربائية يمكن قياسها بأجهزة كهربائية وتكون كمية الطاقة المتكونة – عادة – قليلة ومن الضروري تكبيرها ويجب أن تكون الإشارة **signal** الناتجة من الكاشف مستقرة ومشيرة إلي شدة الشعاع الساقط عليه .

أنواع الكواشف : Yypes of Detectors

أولاً : الأنبوب الكهروضوئي : Photo tube

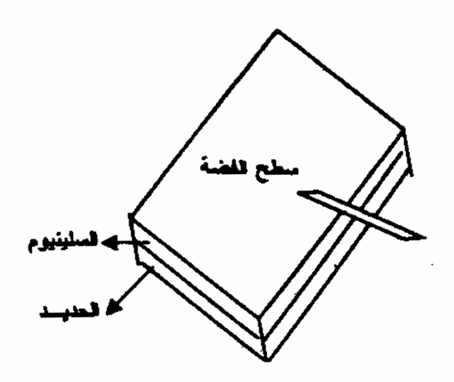
يحتوي الأنبوب الكهروضوئي علي قطب سالب (كاثود Cathod) مغطي بطبقة حساسة للضوء مثل سبيكة البريليوم – النحاس أو السيزيوم – الأنتيمون إضافة إلي القطب الموجب (آنود anode) والذي يكون علي شكل سلك يقابل سطح الكاثود . هذين القطبين داخل زجاجي مغلق ومفرغ من الهواء كما في الشكل التالي

وعند سقوط الأشعة علي سطح القطب السالب (الكاثود) تتحرر الإلكترونات وتتجذب وتتجمع علي القطب الموجب (الآنود) الذي يحفظ عند جهد موجب بواسطة مجهز الطاقة (power supply) ويعتبر التيار المتكون بين الكاثود والأنود مقياساً لشدة الشعاع علي الكاشف .

ثانياً : خلية الطبقة الحاجزة : Barrier layer cell

يبين الشكل التالي خلية الطبقة الحاجزة التي تتألف من طبقتين لفلزين جيدي التوصيل للكهربائية أحدهما شفافة للضوء ويفصل بينهما مادة شبه موصلة وحساسة للضوء . مثل صفيحة صغيرة من الحديد تطلي بالسلينيوم (شبة موصل) وهذا يطلي

بطبقة رقيقة من الفضة جيدة التوصيل وشفافة للضوء . وعند سقوط أية أشعة علي هذا السطح تتحرر إلكترونات من السطح الداخلي interface لطبقة السيلينيوم – الفضـــة بحيث يبدو تكوين حد فاصل أو حاجز barrier بين طبقة السيلينيوم والحديد الـــذي يمنع انسياب الالكترونات إلي طبقة الحديد ولهذا فإن الإلكترونات سوف تتجمع علـــي طبقة الفضة . أو تجمع الإلكترونات علي طبقة الفضة تولد فرق جهد كهربـــائي بـــين سطح الفضة وقاعدة الخلية ويكون الجهد المتكون هذا مقياساً لشدة الشعاع الساقط علي الخلية .



Barrier layer cell خلية الطبقة الحاجزة

ثالثاً : خلايا العينة : Sample cells

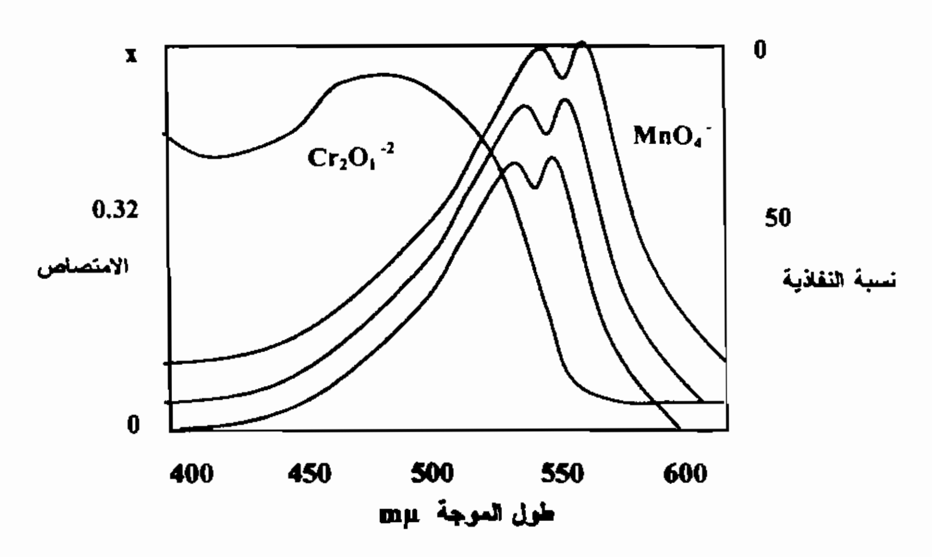
يجب أن تكون الخلايا المستخدمة لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية شفافة للأشعة فوق البنفسجية . أن أكثر المواد شيوعاً في الاستعمال هي الكوارتز والســليكا إذ أنهـــا متوفرة ، ويجب أن تكون خلية المرجع reference cell مكافئة ومشابهة تماماً لخلية العينة .

التحليل بواسطة المطياف : Analysis by spectrophotometry

أ – التحليل النوعي : Qualitative Analyses

أن أحد تطبيقات المطياف المهمة هو تشخيص المواد عن طريق الامتصـــاص ، ويعتبر هذا مهماً وخاصة في تشخيص المركبات العضوية . ففي حالة فصل مركب ما

ولتشخيصه في حالته النقية ، يحضر طيف امتصاص أو منحني وذلك برسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية (T %) مقابل طول موجة الطاقة الإشعاعية النافذة من خلال العينة ويسهل المطياف المجهز بأداة تسجيل **recorder** أتوماتيكية هذه الطريقة . ويوضح الشكل التالي طيف امتصاص لأيونين لا عضويين هما الدايكرومات ($Cr_2O_7^{-2}$) والبيرمنجنات (MnO_4^-) ولا يعطي أيون الدايكرومات قمة أو ذروة **peak** كما هو معتاد بل له مدي واسع ذو امتصاص عال بين **420** و **450** نانوميتراً ويعطي أيون البيرمجنات قمتين صغيرتين في أعلي الامتصاص الواسع بين **500** و **550** نانوميتراً . أن شكل البيرمنجنات الصحيح هو بين 450 و 475 نانوميتراً .



منحنيات طيق الامتصاص المثالي لثلاثة تراكيز مختلفة من البرمنجنات وتركيز واحد للدايكرومات

ولقد وجد أن المطياف في المنطقة فوق البنفسجية بين **200** و **400** نانوميتر مفيد جداً في تشخيص أصناف عديدة من المواد كالمركبات العضوية الأروماتية وغيرها وذلك عن طريق مقارنة أطياف المواد المجهولة مع المواد المعلومة فتوافق الأطياف يؤيد تماثل المواد .

ب) التحليل الكمي : **Quantitative analysis**

تكون الخطوة الأولي في التحليل الكمي للعينة هي تحديد طول الموجة ، بواسطة المطياف ، التي يقاس عندها امتصاص طاقة الشعاع وذلك عن طريق قياس امتصاص العينة عن الأطوال الموجية المختلفة يجب أن يتم اختيار طول الموجـــة عـــن أعلـــي امتصاص تظهره المادة المراد قياسها **maximum absorption** ، ولغرض تحديد طول الموجة هذه يقاس الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ (T %) في المحلول عند أطوال موجية متعددة ومختلفة لمدي واسع ومن ثم يرسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ مقابل طول الموجة . وعندما يكـــون امتصـــاص محلـــول المجهـــول هـــو A_1 وامتصاص المحلول القياسي هو A_2 فإن :

$$A_1 = a_1 b_1 c_1$$

$$A_2 = a_2 b_2 c_2$$

ولهذا فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$$

بما أن $a_2 = a_1$ (للمركب نفسه في نفس المذيب) وإن $b_2 = b_1$ (تستخدم الخلية نفسها لكل من القياسيين ، وهي عادة ذات سمك **1** سم) فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

<u>جـ) قانون بيير : **Bear's Law**</u>

يمكن حساب تركيز المحلول الممتص باستخدام قانون بيير بشرط ، أن يكـــون معامل الامتصاص المولاري للجسيم الممتص معلوماً .

د) طريقة المعاير : Calibration

في هذه الطريقة تحضر مجموعة من المحاليل القياسية المحتوية علـــي تراكيـــز مختلفة ومعلومة من الجسيم الممتص وتقاس امتصاصات هـــذه المحاليـــل ثـــم يرســـم الامتصاص مقابل التركيز . يعامل المجهول بالطريقة نفسها تماماً ثم يقاس امتصاصـــه ويقدر تركيزه من المعيار .

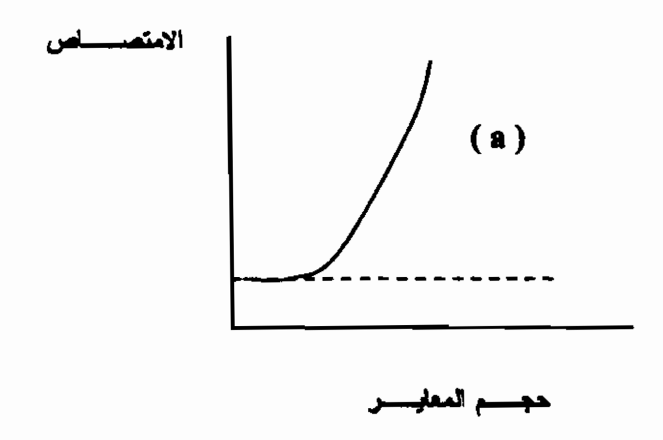
المعايرات الفوتومترية : Photometric Tirations

يمكن استخدام الاختلاف الحادث في الامتصاص لتتبع التغير في تركيز المركـــب الذي يمتص الضوء أثناء المعايرة ويتناسب الامتصاص خطياً مع تركيز المركب

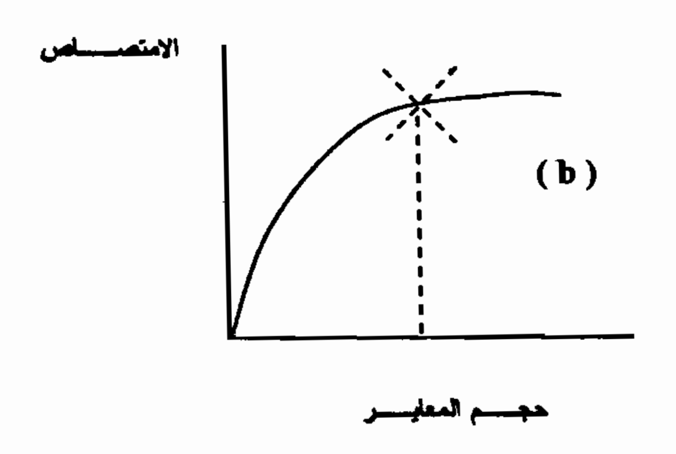
الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرات الفوتومترية :

Possible shapes of photometric titration curve :

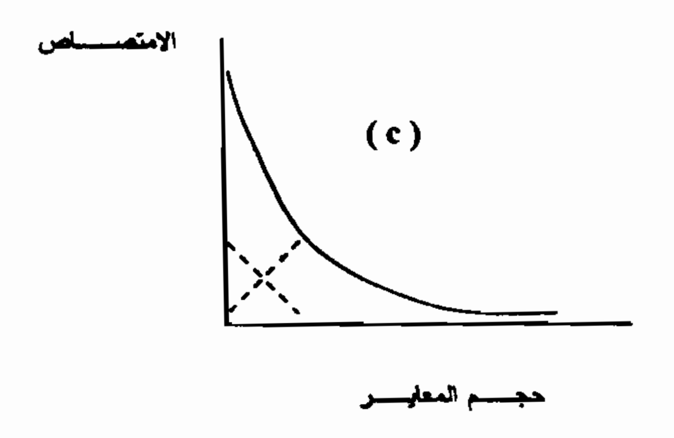
1- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها المعاير – لوحدة – يمتص الضوء كما فـــي الشكل (**a**) وكمثال علي ذلك معايرة الزرنيخ (**III**) مـــع البـــرومين إذ يقـــاس الامتصاص عند طول موجة امتصاص البروم (Br_2)



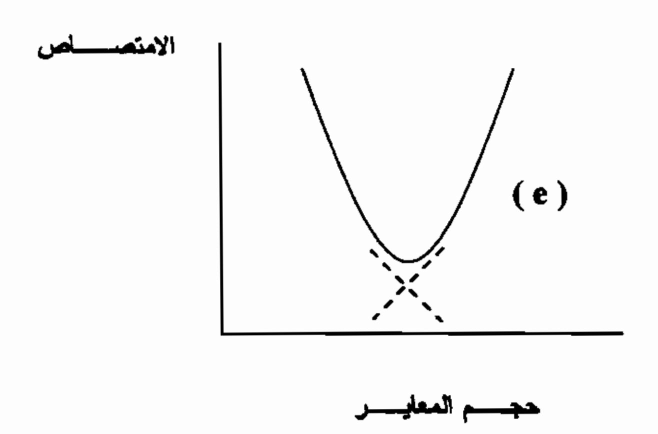
2- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها ناتج التفاعل يمتص الضوء (الشكل b) في طول موجي محـــدد ولا تمتص المـــواد الأخرى وكمثال علي ذلك معايرة النحاس (II) مع EDTA



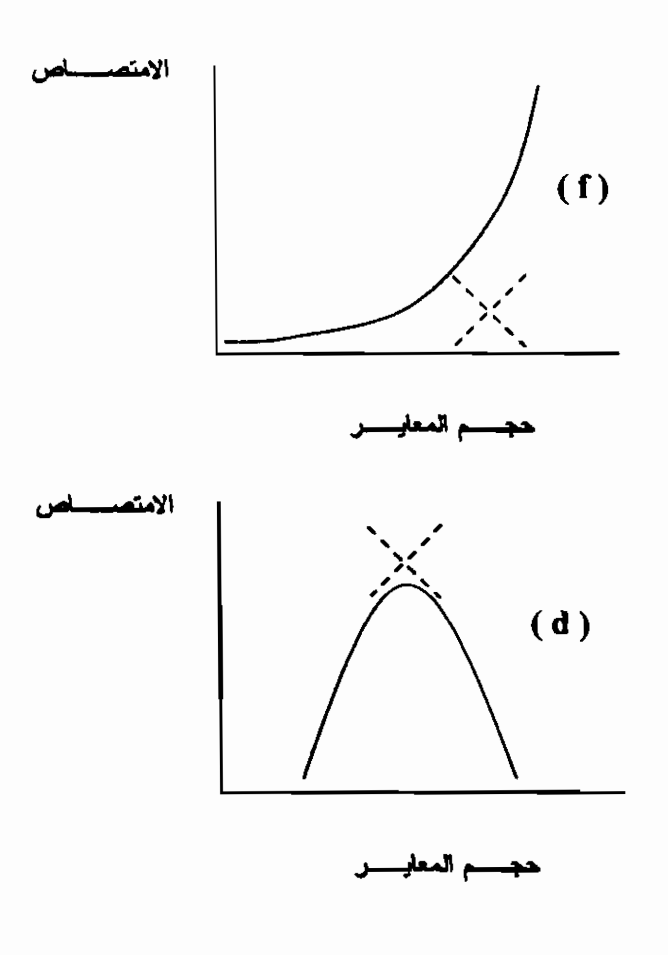
3- يمكن الحصول علي الشكل (C) عندما تتحول المادة المحللة إلي ناتج لا يمـــتص الضوء وكمثال علي ذلك معايرة البارانوليـــدين فـــي البيوتـــانول مـــع حـــامض البيركلوريك Percchloric acid عند طول الموجة 290 نانوميتر .



4- يمكن الحصول علي شكل متشابه إلي (e) ، عندما تتحول المادة المحللة الملونـــة إلي ناتج غير ملون باستخدام معير ملور وكمثال علي ذلك عملية إضافة البروم إلي الداي ستف الأحمر bromination dystuff



5- أما الشكلان (d) و (f) فإنهما يمثلان الإضافة المتتابعة للعضـــيدات **ligands** لتكوين معقدين متتاليين لهما امتصاصات مختلفة .



" الأسئلــــــة "

1- اشرح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ؟

2- تكلم بالتفصيل عن امتصاص وانبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية ؟

3- استنتج القوانين التالية :

أ – قانون لامبرت

ب – قانون بير

4- " هناك علاقة بين الطيف والتركيز "

اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً من خلال الرسومات التوضيحية .

5- عند رسم العلاقة بين التركيز والامتصاص نحصل علي منحنـــي . وضـــح ذلـــك بالشرح والتحليل .

6- أشرح بالتفصيل كل من :

أ – المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة .

ب – المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين .

7- أكتب مذكرات مختصرة عن :

أ – المرشحات الضوئية

ب – المفرقات

ج – الكواشف

8- بين بالرسم الفرق بين الأنبوب الكهروضوئي وخلية الطبقة الحاجزة ؟

9 – اشرح شرحاً وافياً التحليل بواسطة المطياف ؟

10- وضح بالشرح والرسم الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرة الفوتومترية .

الباب العاشر

طرق التحليل الجهدية

الباب العاشر

" طرق التحليل الجهدية "

Potentiometric Methods of Analysis

عند وضع قضيب لفلز ما في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، فإن كلاً من الفلز والمحلول يحتوي علي أيونات هذا الفلز ، إلا أن فعالية هذه الأيونات تختلف في الفلز عنها في المحلول ؛ مما يؤدي بهذا النظام إلي محاولة الوصول إلي حالة أتزان عند نقاط التماس بتأين ذرات الفلز (M) كما يلي :

$$M \rightleftharpoons M^{+n} + ne$$

ويلاحظ أن فقدان الأيونات الموجبة من الفلز يترك خلفه زيادة من الالكترونات علي سطح الفلز وهي تحاول تقسيم نفسها مقابل الأيونات الموجبة في المحلول ، فينشأ عنه ما يعرف بالطبقة الكهربائية المزدوجة . ونظراً لوجود قوي تنافر بين الشحنات المتشابهة وقوي تجاذب بين الشحنات المختلفة فإن هذا يؤدي إلي انتشار الأيونات الموجبة بين الأيونات السالبة ، خلال المحلول بأكمله لمحاولة الحصول إلي حالة الاتزان ، مع ملاحظة أن سطح الفلز سالب الشحنة في حين أن المحلول المجاور له – تماماً – موجب الشحنة ؛ مما ينتج عنه فرق في الجهد لا يمكن معرفة قيمته المطلقة ، وتعتمد كافة الطرق العملية المستخدمة لقياس فرق الجهد علي وجوب وجود منطقة تماس أخري لفلز مع محلوله ، واستكمال الدائرة الكهربائية ، التي تحتوي علي جهاز خاص لقياس فرق الجهد .

الخلية الجلفانية : Galvanic Cell

إن فكرة الخلية الجلفانية هي عبارة عن انتقال للإلكترونات من العامل المختزل الي العامل المؤكسد . فمثلاً التفاعل بين الخارصين ومحلول كبريتات النحاس ، يتم بنقل زوج من الإلكترونات من الخارصين إلي النحاس كما يلي :

$$Cu^{+2} + Zn^{o} \longrightarrow Cu^{o} + Zn^{+2}$$

ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلي زوج من أنصاف تفاعل الأكسدة والاختزال :

تفاعل اختزال :

$$Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$$

تفاعل أكسدة :

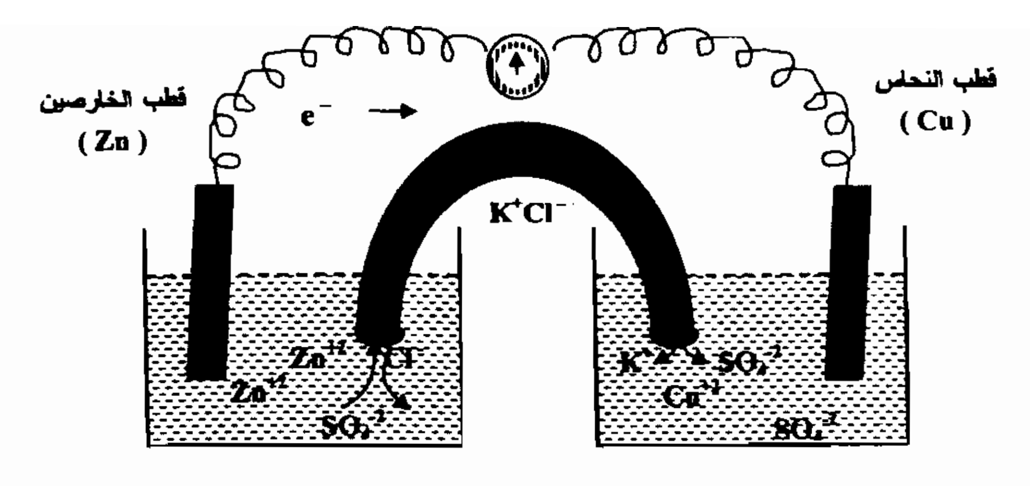
$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{+2}$$

ولو فرضنا أن أنصاف التفاعل تحدث في أقسام منفصلة ، وأن الالكترونات ملتزمة بالسريان في سلك معدني نحصل علي تيار كهربائي من خلية كهروكيميائية . ويعرف هذا النوع من الخلايا بالخلية الجلفانية " الفولتية " وتتكون من :

1- نصفي خلية : يحتوي كل منها علي قضيب من المعدن مغموس في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، ويعمل المعدن كقطب ، والمحلول كوسط .

2- قنطرة ملحية مملوءة بمحلول مركز من كلوريد البوتاسيوم **KCl** أو نترات البوتاسيوم KNO_3 في الجيلاتين ويسمح بالهجرة الأيونية عبر القنطرة إلي نصفي الخلية ؛ للحفاظ علي التعادل الكهربائي حول الأقطاب ، ولا يسمح للمحلولين باختلاط بحرية " كي لا يحدث تفاعل مباشر بين Cu^{+2} و **Zn** ، ومن ثم لا يحدث سريان الكتروني " .

3- سلك معدني يصل الأقطاب بجهاز مقياس الجهد " فولتميتر " .



خليـــة جلفانيـــة

ويسمي القطب الذي تحدث عنده الأكسدة بالكاثود ، والقطب الذي يحدث عنـده الاختزال بالأنود ، وفي هذه الخلية يمثل الخارصين الكاثود . فعندما تتـرك أيونـات الخارصين (Zn^{+2}) قضيب الخارصين ، وتدخل المحلـول فإنهـا تتـرك خلفهـا الكترونات ، ويصبح قطب الخارصين سالب الشحنة . والأنود فهو قضيب النحاس الذي تتجذب إليه أيونات النحاس (Cu^{+2}) ؛ وبذلك يصبح موجب الشحنة ، وتمثـل هـذه الخلية علي النحو التالي :

$$\overset{-}{Zn} \,|\, ZnSO_4 \text{ محلول } \|\, CuSO_4 \text{ محلول } \,|\, \overset{+}{Cu}$$

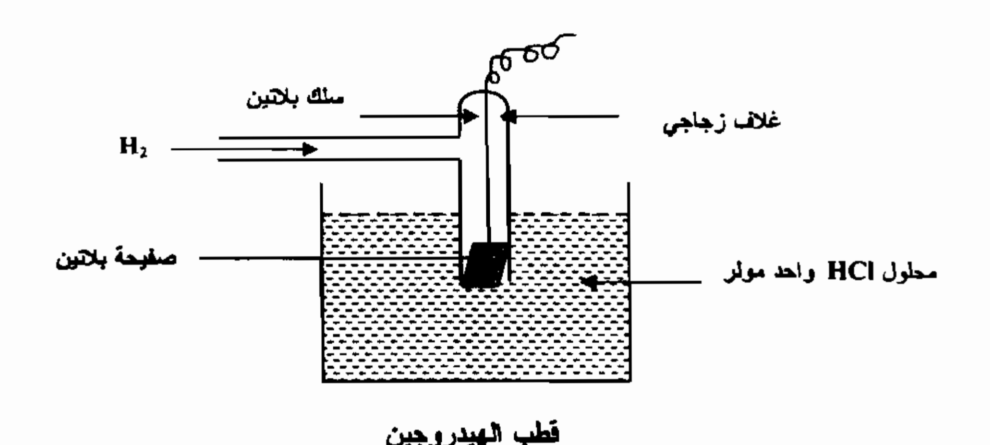
حيث يستخدم خط عمودي واحد يمثل الاتصال بين القطب والمحلـول الالكتروليتـي وخطـان عموديـان ليمثلا القنطـرة الملحية التي تصل المحلولين ، والقطب الموجب " الأنود " علي اليمين ، أما القطب السالب " الكاثود " فعلي اليسار .

ونتيجة لاختلاف فرق الجهد عند سطحي التماس فـي نصـفي الخليـة تجبـر الالكترونات علي السريان من القطب السالب خلال السلك المعدني إلي القطب الموجب . وتسمي القوة التي تدفع بها الالكترونات خلال السلك بـالقوة الدافعـة الكهربائيـة .

Electromotive force . (e.m.f) ووحدتها الفولت ، أما في حالة الخلية الجلفانية فإنها تسمي بجهد الخلية Cell potential ويرمز له بـــالرمز (Ecell) . وتعتمــد قيمته علي عوامل عدة منها : تركيز الأيونات في الخلية أو الضغوط الجزئيــة لأيــة غازات تتضمنها تفاعلات الخلية ودرجة الحرارة . وعندما تكون درجة الحرارة 25 ° م وتركيز الأيونات 1M والضغوط الجزئية ضغطاً جوياً واحداً فإن جهد الخلية المقاس يسمي بجهد الخلية القياسي ويرمز له بالرمز $E^{o}_{(cell)}$.

قطب الهيدروجين القياسي : Standard Hydrogen Electrode

يتكون قطب الهيدروجين من صفيحة رقيقة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين المجزأ تجزئة دقيقة لتعمل كعامل مساعد متصلة بسلك بلاتينــي ومحاطــة بغـــلاف زجاجي يمرر خلاله الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد ، ودرجــة حــرارة 25 ° م وتغمــر في محلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد مولاري . كما في الشكل التالي :



قطب الهيدروجين

والتفاعل النصفي هو :

تفاعل الاختزال : $2H^{+} (ag) + 2e \longrightarrow H_2 (g)$

تفاعل الأكسدة : $2H (g) - 2e \longrightarrow 2H^{+} (ag)$

ويمكن تمثيل هذا القطب علي النحو التالي :

$Pt , H_2 (atm) H^+ (a = 1)$

وعند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية آخر عند الظروف القياسية فإن الجهد المقاس (E^o_{cll}) هو جهد الاختزال القياسي (E^o) للقطب الآخر وأنصاف الخلايا التي تؤدي إلي اختزال أيونات الهيدروجين إلي غاز الهيدروجين " أي لها القدرة علي دفع الالكترونات في الدائرة الكهربائية أكثر من الهيدروجين " هي القطب السالب في الخلية ، مثل نصف خلية الخارصين .

الاختزال : $2H^+ (aq) + 2e \longrightarrow H_2 (g)$

الأكسدة : $Zn (s) \longrightarrow Zn^{+2} (aq) + 2e$

والتفاعل الكلي للخلية هو :

$$Zn + 2H^+ (aq) \longrightarrow H_2 (g) + Zn^{+2} (aq)$$

وتمثل الخلية في هذه الحالة :

$$Zn \left| Zn^{+2} (1M) \right\| H^+ (a = 1) \left| H_2 (atm) , Pt \right.$$

وكقاعدة عامة لحساب فرق الجهد الكلي للخلية نطرح جهد القطب الأيسر من جهد القطب الأيمن ، مع مراعاة أن الناتج يجب أن يكون مقداراً موجباً لتمثل سير الالكترونات في الاتجاه التلقائي .

$$E^o (cell) = E^o (right) - E^o (left)$$

وقد وجد بالتجربة أن جهد الخلية أعلاه $E^o (cell) = 0.76$ فولتاً ولذلك :

$$0.76 = E^o H_2 - E^o Zn = 0.0 - E^o Zn$$

$\therefore E^o_{Zn} = - 0.76$ فولتاً

أما أنصاف الخلايا التي تؤدي إلي أكسدة قطب الهيدروجين " أي أن قطب الهيدروجين يدفع الالكترونات في الدائرة الكهربائية " مثل نصف خلية النحاس فإن جهـدها مقـدار موجب ، والتفاعلات التي تحدث في الخلية هي :

$$H_2\,(g) \longrightarrow 2H^+\,(aq) + 2e$$

$$Cu^{+2}\,(aq) + 2e \longrightarrow Cu^{o}\,(s)$$

والتفاعل الكلي للخلية هو :

$$H_2\,(g) + Cu^{+2} \longrightarrow + 2H^+\,(aq) + Cu^{o}\,(s)$$

وتمثل الخلية في هذه الحالة :

$$Pt\,,\,H^2\,(1\,atm)\,|H^+\,(a = 1)\,||Cu^{+2}\,(1\,M)\,|Cu$$

$$E^{o}\,(cell) = E^{o}\,Cu - E^{o}\,H_2 = E^{o}\,Cu - 0.0$$

وقد وجد بالتجربة أن : $E^{o}\,(cell) = 0.34$ فولتاً

ومنه نستنتج أن : $E^{o}\,Cu = 0.34^{+}$ فولتاً

أنواع الأقطاب : Types of Electrodes

يقصد بالقطب هنا تفاعل نصف الخلية الكهروكيميائية ويشمل القطـب نفسـه ، والمواد المرتبطة به لتكون نصف خلية . وتتخذ الأقطاب أشكالاً مختلفة وفقـاً لنـوع التفاعل الذي يتم فيها . ومن أكثر الأقطاب استخداماً الأنواع التالية :

أولاً : أقطاب الفلزات وأيوناتها :

ويتكون القطب من قضيب أو صفيحة من الفلز مغموسة في محلول يحتوي أيونات ذلك الفلز . وهو شائع الاستخدام ومن أمثلته :

قطب الفضة $Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$ وقطب النحاس $Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$

وقطب الخارصين $Zn^{+2} + 2e \rightleftharpoons Zn$ وغيرها ...

ويمثل بشكل عام $M | M^{+n}$ وتشارك مادة القطب في التفاعل الكيميائي ولذلك لا يصلح للفلزات النشطة التي تتفاعل مع الماء ، مثل الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها . وفي مثل هذه الحالات يستخدم مملغم للفلز مع الزئبق ، وتسمي هذه الأقطاب بالأقطاب المملغمة .

ويستخدم فيها الفلز مذاباً في الزئبق ، ثم يغمر في محلول يحتوي علي أيونات الفلز ، ويستعان بسلك من البلاتين ؛ لتوصيل الالكترونات بالدائرة الخارجية ويكون التفاعل مماثلاً تماماً لتفاعل قطب الفلز وأيون الفلز . ومن أمثلته قطب مملغم الصوديوم .

ثانياً : الأقطاب الغازية :

يتم فيها دفع غاز ليشارك في تفاعل نصف الخلية علي سطح قطب معدني خامل ، مثل : البلاتين ، أو الذهب المغموس في محلول يحتوي علي أيونات ذلك الغاز ، ومن أشهرها وأكثرها استخداما قطب الهيدروجين ، ويستخدم نفس الترتيب في حالة الغازات الأخرى كما هي الحال في الكلور والذي يمثل علي النحو التالي :

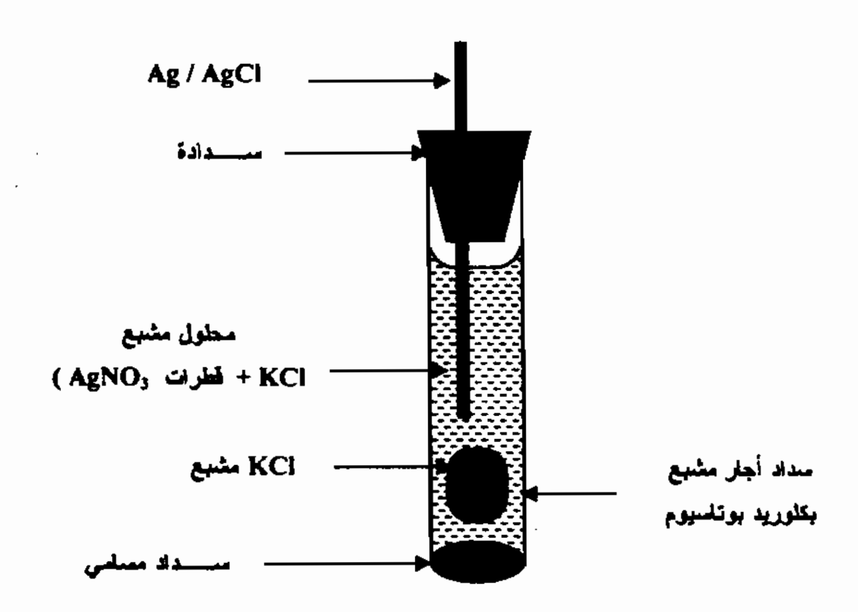
$$Pt , Cl_2 (1 \text{ atm}) | Cl^{-} (1 M)$$

ثالثاً : أقطاب فلز وأحد أملاحه عديمة الذوبان :

ويتكون القطب من فلز مغطي بطبقة دقيقة من أحد أملاحه عديمة الذوبان ، ومغموس في محلول يحتوي علي أنيون الملح ، مثل قطب الفضة – كلوريد الفضة كما بالشكل التالي : $Ag , Ag Cl \; Cl^{-}$

والتفاعل الذي يحدث هو :

$$AgCl\,(s) + e \rightleftharpoons Ag^{0} + Cl^{-}$$

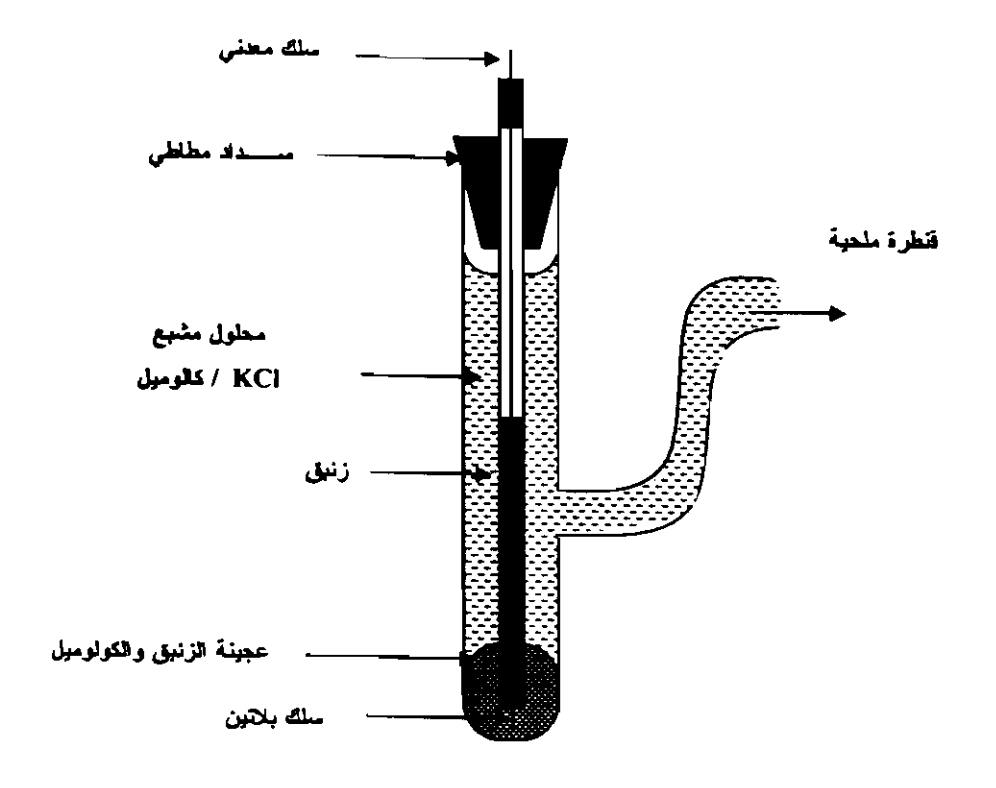


قطب فضة كلوريد فضة

وأكثر الأقطاب أنتشاراً واستخدما من هذا النوع هو قطب الكولوميل (Colomel electrode) والموضح في الشكل ويتكون من الجزء الداخلي ، ويحتوي علي عجين من الزئبق وكلوريد الزئبقوز " المسمي بالكالوميل " في تماس مع محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقوز ، وبه سلك من البلاتين ، للتوصيل بالدائرة الخارجية كما يوجد اتصال خيطي بين الجزء الداخلي والأنبوب الخارجي ، والتي تحتوي علي محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وبللوراته . وجهد هذا القطب المشبع **0.244** فولتاً ، والتفاعل الذي يحدث هو :

$$Hg_2\,Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^{-}$$

ونظراً لسهولة تحضيره ، وثبات جهده فقد استخدم كقطب قياسي



قطب الكالوميل المشبع

<u>رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال :</u>

هي الأقطاب التي تتكون من وضع قطب خامل في محلول يحتوي علي حـــالتي أكسدة لمادة ما مثل :

صفيحة رقيقة من البلاتين مغمورة في محلول يحتوي علي أيونات حديدوز وحديديك ، ويعبر عن نصف الخلية هذه بالرمز :

$$Pt \mid Fe^{+2}(C_1) \text{ و } Fe^{+3}(C_2)$$

حيث C_1 ، C_2 تمثلان تركيز الحديدوز والحديديك علي التوالي . والتفاعلات التـــي تحدث هي

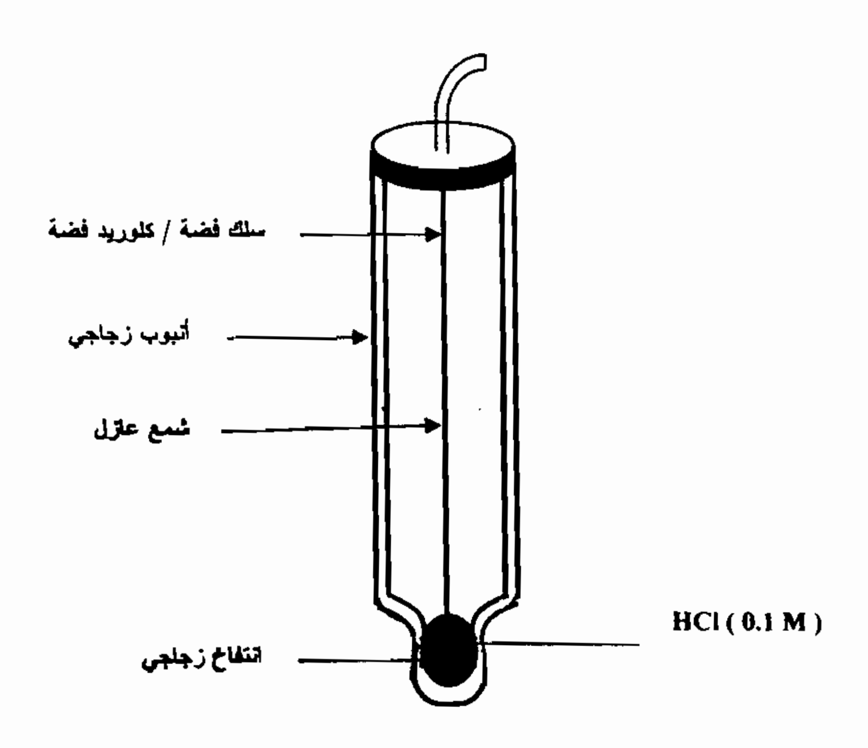
تفاعل الاختزال : $Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$

وتفاعل الأكسدة : $Fe^{+2} - e \rightleftharpoons Fe^{+3}$

ويمكن استخدام هذا النوع من الأقطاب مع حالات أكسدة واختزال لفلزات أخري ، للمركبات العضوية – أيضاً – كما في نظام الكينون والهيدروكينون .

خامساً : الأقطاب الانتقائية للأيون : Ion – Selective Electrodes :

يعتبر القطب الزجاجي (Glass electrode) من أكثر الأقطـــاب الانتقائيــة استخداماً في التحليل الكيميائي . ويتكون القطب الزجاجي من أنبوب زجاجي ذي جدار سميك قطره يتراوح ما بين 0.1 و 1 سم ، وينتهي أحد طرفيه بانتفاخ يتكون من غشاء رقيق من نوع خاص من الزجاج (72 % SiO_2 و 22 % Na_2O و 6 % CaO) وبداخله محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه أو عياره مشبع بكلوريد الفضة ، ومقفل بسداد محكم يخترقه سلك من الفضة المغطي بطبقة من كلوريد الفضة متصـــل بســـلك معدني للدائرة الخارجية كما هو مبين بالشكل التالي :



قطب زجاجى

وجهد هذا القطب حساس جداً للمحاليل المحتوية علـــي أيونـــات الهيـــدرونيوم ، ويستفاد منه في تحديد الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . ومن الجدير بالذكر أنـــه بتغيير تركيب الغشاء الزجاجي يصبح قطب الزجاج انتقائياً لأيونات أخري كأيونـــات : Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

تأثير التركيز علي جهد الخلية – معادلة نرنست : (Nernst – Equation)

لنفترض أن تفاعل الخلية :

$$aA + bB + n\grave{e} \rightleftharpoons cC + dD$$

وجد نرنست أن جهد الخلية الفعلي (E) لهذا التفاعل يعطي بالمعادلة :

$$E = E^{o} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^{c} [D]^{d}}{[A]^{a} [B]^{b}}$$

حيث :

E^{o} جهد الاختزال القياسي للخلية " فولت " ، T درجة الحرارة المطلقة التي يتم عندها التفاعل ، n عدد الالكترونات الداخلية في التفاعل المتـــزن . F الفـــاراداي ≈ 96500 كولوم ، R ثابت الغازات = 8.314 فولت . كولوم مول $^{-1}$. درجة مطلقة $^{-1}$ وقيمة الحد $\frac{2.303\,RT}{F}$ عند درجة 25°م = 0.059 .

كما نلاحظ أن المقدار $\frac{[C]^{c} [D]^{d}}{[A]^{a} [B]^{b}}$ = Keq هو ثابت الاتزان للتفاعل .

ويمكن كتابة معادلة نرنست علي النحو التالي :

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{n} \log Keq = E^{o} + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{Keq}$$

وهذه المعادلة تستخدم في حساب فرق الجهد للخلية عند تركيزات مختلفة مثلاً :
لنفترض أن تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل هي الوحدة

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.059}{n} \log [1] = E^{o}_{cell}$$

تستخدم هذه المعادلة في حساب فرق الجهد لنصف الخلية عند تركيزات مختلفة للأيونات التي يشملها التفاعل .

مثلاً تتكون نصف خلية من صفيحة من الخارصين مغمورة في محلول كبريتات الخارصين ويمكن أن نوضح العلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الخارصين كما يلي :

تفاعل الاختزال لنصف خلية الخارصين هو :

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn\ (s)$$

وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل عند 25^{o} م نحصل علي :

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{o}_{Zn^{+2}/Zn} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Zn_{(s)}]}$$

ونظراً لأن فعالية المواد الصلبة تساوي الوحدة فيصبح جهد نصف الخلية دالة في التركيز أي :

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{o}_{Zn^{+2}/Zn} + \frac{0.059}{n} \log [Zn^{+2}]$$

ويلاحظ أن عندما يكون تركيز أيونات الخارصين مساوياً للوحدة فإن المعادلة تصبح :

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{o}_{Zn^{+2}/Zn}$$

وهو جهد الاختزال القياسي لقطب الخارصين معروف سابقاً .

خليـــــة التركيــز : Concentration Cell

لقد تبين أن جهد الاختزال لقطب ما يعتمد علي تركيز الأيونات في المحلــول ، ويزداد بزيادة التركيز ، وعند وصل مثل هذه الأقطاب في دائرة كهربائية نجد أن هناك فرقاً في الجهد يؤدي إلي سريان الالكترونات من نصف الخلية الأقــل تركيــزاً إلـــي النصف الأكثر تركيزاً ، حتى يتساوى تركيز الأيونات في محلول أنصـــاف الخليـــة . وتعرف مثل هذه الخلية بخلية التركيز .

التفاعل في نصف الخلية الأكثر تركيزاً (اختزال)

$$Zn^{+2}\ conc. + 2e \rightleftharpoons Zn$$

التفاعل في نصف الخلية الأقل تركيزاً (أكسدة)

$$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{+2}$$

جهد الخلية = جهد اختزال القطب الموجب – جهد اختزال القطب السالب .

$$E_{cell} = E_{conc} - E_{dil}$$

وبتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{conc.} = E^{o} + \frac{0.059}{2} \log [Z_{n}^{+2}\ conc.]$$

$$E_{dil} = E^{o} + \frac{0.059}{2} \log [Zn^{+2}\ dil]$$

$$E_{cell} = E_{conc.} - E_{dil}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log [Z^{+2}\ conc.] - 0.059 \log [Zn^{+2}\ dil]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{+2} conc.]}{[Zn^{+2} dil]}$$

ويمكن تعميم النتيجة واستنتاج صيغة عامة لحساب جهد خلية التركيز لفلز ما مغموس في أحد أملاحه الذائبة علي النحو التالي :

$$E_{cell} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{+n}]conc.}{[M^{+n}]dil.}$$

العلاقة بين الجهد القياسي (E^o) وثابت الاتزان (Kqe) :

يمكن استنتاج العلاقة بين الجهد القياسي (E^o) وثابت الاتزان (**Keq**) علي أساس معادلة التأكسد والاختزال العامة التالية :

$$OX_{(1)} + Red_{(2)} \rightleftharpoons OX_{(2)} + Red_{(1)} \; ....$$

وتفيد هذه المعادلة أن المتفاعل الأول في حالة تأكسده ($OX_{(1)}$) يتفاعل مع الحالة المختزلة للمتفاعل الثاني ($Red_{(2)}$) ليعطي الحالة المختزلة للمتفاعل الأول ($Red_{(1)}$) والحالة المؤكسدة للمتفاعل الثاني ($OX_{(2)}$) وتفاعلا نصفي الخلية هما :

$$OX_{(1)} + ne^- \rightleftharpoons Red_{(1)}$$

$$OX_{(2)} + ne^- \rightleftharpoons Red_{(2)}$$

وبتطبيق معادلة نرنست علي تفاعلات أنصاف الخلية عند 25 °م

$$E_{(1)} = E^o_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)}]}$$

$$E_{(2)} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]}$$

وفي تفاعلات الأكسدة والاختزال فإن الاتزان الكيميائي يصحبه اتزان كهربائي ؛ أي أن جهد نصف خلية التأكسد يساوي جهد نصف خلية الاختزال .

$$E_{(1)} = E_{(2)}$$

$$E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)}]} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]}$$

وبإعادة الترتيب نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]} \cdot \frac{[Red_{(1)}]}{[OX_{(1)}]}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان يعطي بالعلاقة .

$$K_{eq} = \frac{[OX_{(2)}]\ [Red_{(1)}]}{[Red_{(2)}]\ [OX_{(1)}]}$$

وبالتعويض في المعادلة نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log Keq .$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة علماً بأن $\frac{2.303\ RT}{F} = 0.059$ عند 25° م ؛ وبالحل ؛ لإيجاد قيمة K_{eq} نحصل علي

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{2.303\ RT}{F} \left(E^\circ_{(1)} - E^\circ_{(2)} \right)$$

أو

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{nF\ E^\circ\ cell}{2.303\ RT}$$

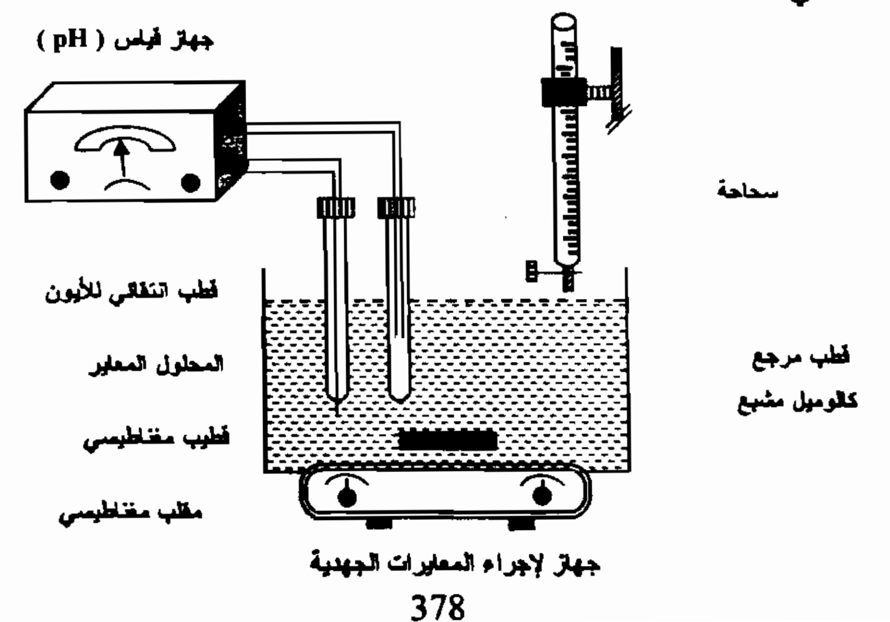
حيث أن

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_R - E^\circ_L$$

وعليه يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية بمعرفة جهدها القياسي تذكر أن قيمة K_{eq} يجب أن تساوي الوحدة أو تكون أكبر منها ؛ لكي يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه المكتوب .

المعايرات الجهدية : Potentiometric Titrations

لقد ثبت أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية ما دالة في التركيز الأيوني لمحلول . وبما أن عملية المعايرة تشمل علي تفاعلات أيونية ، وتغيرات في تراكيز المتفاعلات ، فلابد أن يرافق عملية المعايرة تغيرات مماثلة في القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، وهناك بعض تفاعلات المعايرة الهامة ، مثل معايرة الأحماض والقواعد ، ومعايرات الأكسدة والاختزال ومعايرات الترسيب ، ويمكن إجراء هذه المعايرات في جهاز كما بالشكل التالي :



جهاز لإجراء المعايرات الجهدية

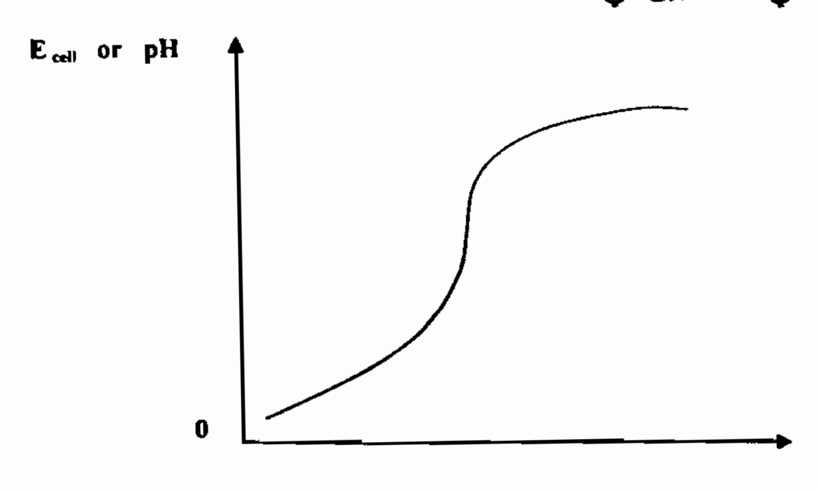
ويتكون من قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع وقطب انتقائي للأيون تحت الاختبار ، موصل بجهاز قياس فرق الجهد ، كجهاز قياس الرقم الهيدروجيني ، ويوضع القطبان في دورق يحتوي علي المحلول المعاير ويقلب باستخدام مقلب مغناطيسي ، ويضاف المحلول الثاني تدريجياً باستخدام سحاحة مناسبة ، ويقاس فرق جهد الخلية بعد كل إضافة .

<u>معايرة حمض بقاعدة :</u>

تجري المعايرة باستخدام خلية تتكون من قطب الكالوميل المشبع كمرجع ، وقطب الزجاج ، وجهد هذه الخلية يعطي بالعلاقة :

$$E_{cell} = K + 0.059 \quad pH$$

حيث **K** مقدار ثابت يعتمد علي القطب المرجع ، وجهد التقاء السوائل في الخلية ، ويمكن تحديد قيمته بقياس القوة الدافعة للخلية ، باستخدام محلول منظم ذي رقم هيدروجيني معلوم ، ويرسم العلاقة بين E_{cell} أو **pH** مقابل حجم القاعدة المضافة نحصل علي منحني ، كالمبين في الشكل :



ومن الجدير بالذكر أنه يمكن استخدام هذه الطريقة لحساب ثابت التأين لحامض ضعيف أو لقاعدة ضعيفة .

مثلاً ، معادلة التأين لحامض ضعيف (HA) هي :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad ;$$

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad ;$$

$$\log Ka = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} - \log Ka$$

$$= -\log H_3{}^+O - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

<u>منحنيات المعايرة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بقياس فرق الجهد :</u>

في تفاعل الأكسدة والاختزال التالي :

$$Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightleftharpoons Fe^{+3} + Ce^{+3}$$

لنفترض أنه لدينا 50 مل من محلول أيونات الحديدوز (Fe^{+2}) تركيز (0.1 N) يتم معايرته بمحلول يحتوي علي أيونات / Ce^{+4} تركيزه (0.1 N) في وجود حامض الكبريتيك ويمكن تتبع التغير في فرق الجهد باستخدام الخلية الكهروكيميائية التالية :

$$Pt \,|\, Fe^{+3} \,,\, Fe^{+2} \,|\, KCl\ sat. \,|\, Refernce\ Electrode\ (SCE)$$

نصف خلية المعايرة — قطب مرجع " قطب الكالوميل المشبع "

وجهد الخلية $E_{cell} = E_{ref} - E_{Fe+3/Fe+2}$

وبتطبيق معادلة نرنست علي هذه الخلية واستخدام التركيزات بدلاً من الفعاليات

$$E_{cell} = E_{ref} - \left(E_{Fe+3/Fe+2} + 0.059 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \right)$$

عند البداية : يحتوي المحلول علي مللي مكافئ من أيونات الحديدوز فقط Fe^{+2} أمـا تركيزات أيونات الحديديك – إن وجدت – فمقدارها مهمل ؛ ولذلك لا يوجد فرق جهد ذي أهمية .

بعد إضافة 5 مل من محلول السيريك (Ce^{+4}) تتفاعل أيونات السيريك مع الحديدوز تفاعلاً تاماً ، وتتحول إلي سيروز محولة مقداراً مكافئاً من الحديدوز إلـي حديـديك . ويصبح تركيز الأيونات في المحلول كالآتي :

$$[Fe^{+3}] = [Ce^{+3}] = \frac{5 \times 0.1}{55} \approx \frac{0.5}{55}$$

$$Ce^{+4} \approx 0.0$$

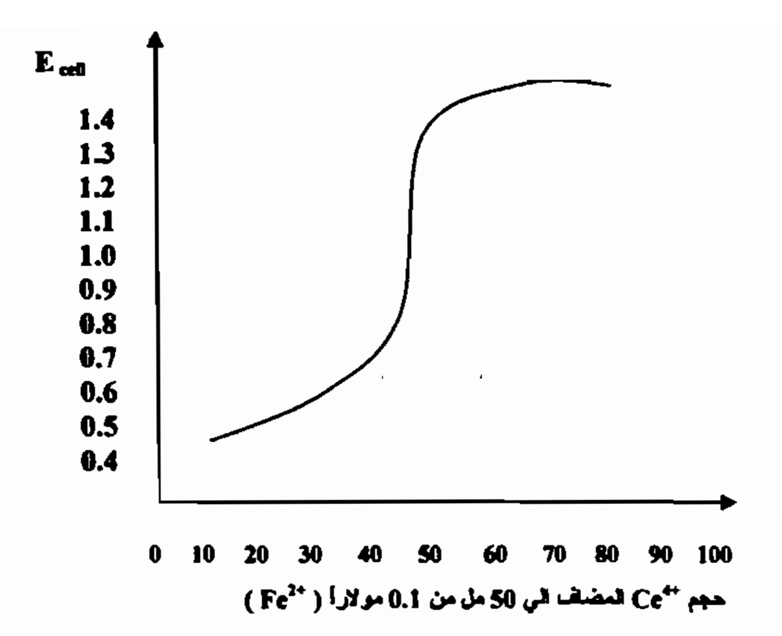
$$[Fe^{+2}] = \frac{5 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{55} \approx \frac{4.5}{55}$$

$$E^{+3}_{Fe+3/Fe+2} = E^{o}_{Fe+3/Fe+2} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

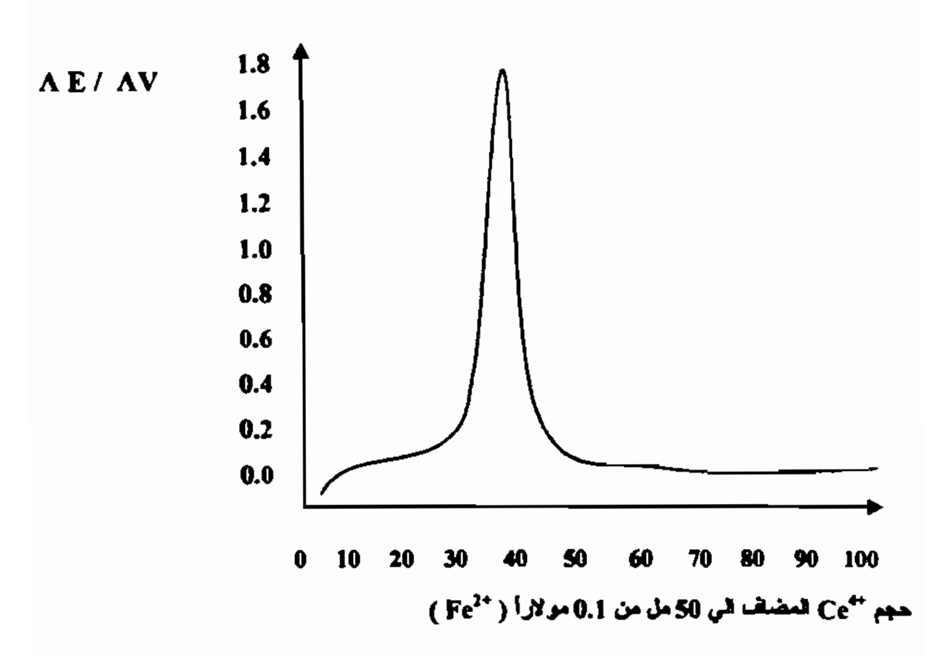
$$= 0.77 + 0.059 \log \frac{0.5/55}{4.5/55}$$

$$= 0.174 \quad V$$

والشكلين التالين يوضحان ذلك :



منحني معايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد



المشتقة الأولي لمعايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

* أمثلـــة محلولـــة *

مثـــال (1)

احسب جهد الاختزال لقطب الخارصين عند التركيزات التالية :
0.01M , 0.1M , 1M علماً بأن جهد الاختزال القياسي (**- 0.76 V**) .

الحـــــل :

تفاعل الاختزال الحادث هو :

$$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$$

بتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{Zn^{+2}}/Zn = E^{\circ}_{Zn^{+2}}/Zn + \frac{0.059}{2} \log [Zn^{+2}]$$

عند تركيز **0.01 M** فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{Zn^{+2}}/Zn = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 0.01$$

$$= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2}$$

$$= -0.76 + \frac{0.059}{2} (-2)$$

$$= -0.82 \text{ volt}$$

عند تركيز **0. 1 M** فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{Zn^{+2}}/Zn = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1}$$

$= -0.76 - 0.0295$

$= -0.79$ volt

وبالمثل عند تركيز 1 M فإن جهد الاختزال الفعلي ليساوي جهد الاختزال القياسي = – 0.76 فولتاً .

مثـــال (2)

احسب تركيز أيونات الفضة في النصف المجهول من الخلية التالية :

$Ag \; Ag^{+} | unknown || Ag^{+}. \; 0.01 | Ag$

كي يكون فرق جهد الخلية 0.059 فولت .

الحـــل :

لتطبيق المعادلة مع ملاحظة أن 1 = n

$$0.059 = \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{[Ag+]unknown}$$

$$\log \frac{0.01}{[Ag+]} = \frac{0.059}{0.059} = 1$$

$$\log 10^{-2} - \log [Ag^{+}] = 1$$

$$-2 - \log [Ag^{+}] = 1$$

$$\therefore \log [Ag^{+}] = -3$$

$$\therefore [Ag^{+}]_{unknown} = 10^{-3} \text{ mole / L}$$

مثـــال (3)

احسب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية :

$$Zn + Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu + Zn^{+2}$$

عند 25 ° م علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً

الحـــــل :

من معادلة التفاعل فإن $n = 2$

وبتطبيق المعادلة ينتج أن

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{2}{0.059} \times 1.1$$

$$\therefore \log K_{eq} = 37.288$$

$$\therefore K_{eq} = 1.94 \times 10^{37}$$

مثـــال (4)

باستخدام جهود الاختزال القياسية . احسب قيمة ثابت الاتزان عند 25 ° م للتفاعل التالي :

$$2Cu^{+2} + 5I^{-} \rightleftharpoons Cu_2I_2 + I_3^{-}$$

ثم حدد إمكانية حدوث هذا التفاعل تلقائياً ؟

الحـــــل :

بكتابة نصفي التفاعل والاستعانة بجدول جهود الاختزال نجد :

اختزال :

$$2Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2^{+2} \quad ; \quad E^\circ = 0.86 \ v$$

تأكسد :

$$3I^- - 2e^- \rightleftharpoons I_3^- \quad ; \quad E^\circ = 0.54 \ v$$

وبتطبيق المعادلة والتعويض عن قيمة n = 2 نجد :

$$\text{Log Keq} = \frac{2}{0.059} (0.86 - 0.54) = 10.847$$

$$\text{Keq} = 7.03 \times 10^{10}$$

وبما أن قيمة ثابت الاتزان أكثر من الوحدة ؛ فإن هذا التفاعل التلقــائي فــي الاتجــاه المكتوب .

مثــال (5)

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية التالية عند درجة 30 °م والتركيزات المبينــة علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً .

$$Zn \mid Zn^{++} (0.5 \ M) \| Cu^{+2} (0.1 \ M) \mid Cu$$

الحــــل :

تفاعل الخلية كما هي ممثلة أعلاه هو :

$$Zn + Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu + Zn^{+2}$$

والتركيزات المبينة هي : 1 0.1 M 1 0.5 M

وبتطبيق معادلة نرنست على هذا التفاعل

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{2.303 \ RT}{nF} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = 1.1\ V - \frac{2.303 \times 8.314 \times (273\,30)}{2 \times 96500} \log \frac{0.5}{0.1}$$

$$E_{cell} = 1.1\ V - 0.02\ v = 1.08\ V$$

نلاحظ أن جهد الخلية عند هذه الظروف أقل من جهدها القياسي ، ويرجع ذلك للاختلاف في التركيز ودرجة الحرارة .

" الأسئلـــــة "

1- أكتب التفاعلات التالية علي هيئة خلايا كهروكيميائية :

1) $Zn^{o} + Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^{o} + Zn^{2}$

2) $Zn^{o} + Cl_2 \rightleftharpoons Zn^{2} + Cl^{-}$

3) $Cr^{o} + H^{+} + SO_4^{-2} \rightleftharpoons CrSO_4 + H_{2(g)}$

4) $Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightleftharpoons Ce^{+3} + Fe^{+3}$

5) $H_2 (g , latm) + I_2 \rightleftharpoons HI (ag , a = 1)$

2- اكتب التفاعلات التي تحدث عند أقطاب الخلايا الكهروكيميائيـــة التاليـــة وكـــذلك التفاعل الإجمالي للخلية :

1) $Cu | CuCl_2 || MnCl_2 . HCl | M_nO_2 | Pt$

2) $Ag | AgCl , Hcl || HB_6 , A_gB_r | Ag$

3) $Pt | FeCl_2 , FeCl_3 || SnCl_4 , SnCl_2 | Pt$

4) $Ag | Ag_2SO_4 (0.02\ M) || CdSO_4 (0.016\ M) | Cd$

3- علي افتراض أن جهد نصفي الخلية التالية :

$Ag\ \ Ag_2SO_4 (0.02\ M)\ \ CdSO_4 (0.016\ M)\ \ Cd$

تساوي $E^{o}_{Cd / Cd^{++}} = 0.4$ فولت

$E^{o}_{Ag / Ag^{+}} = - 0.8$ فولت

اكتب معادلات التفاعل الحاصلة عند القطبين واحسب جهد الخلية عند 25 °م ، ثم أحسب ثابت الاتزان للتفاعل :

$$Ag^{+} + Cd \rightleftharpoons Ag + Cd^{+2}$$

4- إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطبي هيدروجين هـــي **0.046** فولت عند درجة **25** ° م . فإن علم أن ضغط الهيدروجين عند أحد الأقطاب هو **10** ضغط جوي . أحسب ضغط الهيدزوجين عند القطب الآخر .

5- أحسب القوة الدافعة الكهربية للخلية التالية :

$$Ag \mid AgCl, KCl\ (0.1\ M) \mid KNO_3 \mid AgNO_3\ (0.1\ M)\ Ag$$

بافتراض أن $Ksp\ (AgCl) = 1.5 \times 10^{-10}$ عند **25** ° م ومعامـــل الفعاليـــة للمحاليل (**0.1** مولار) لكل من $AgNO_3$, KCl هـــو **0.73**، **0.77** علـــي التوالي .

6- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخليتين التاليتين :

$$Pt \mid H_{2\,(g)}, HNO_{3\,(ag.)} \parallel Pb\,(NO_3)_2\ ag \mid Pb$$

$$Pt \mid H_{2\,(g)}, H_2SO_{4\,(ag.)} \parallel Pb\ SO_2\ ag \mid Pb$$

تساوي **0.126** ، **0.35** فولت علي التوالي عند **25** ° م .
احسب حاصل الإذابة لكبريتات الرصاص .

7- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$Pt \mid H_2\ (1\ atm) \mid HCl\ (ag, 0.01\ Mol / Kg), Ag\ Cl_{(s)} \mid Ag$$

هي **0.464** فولت عند درجة **25** ° م . احسب قيمة الـــرقم الهيـــدروجيني لمحلـــول حامض الهيدروكلوريك علماً بأن $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 0.2224$ فولت .



الباب الحادى عشر

طرق البولاروجرافية



الباب الحادي عشر

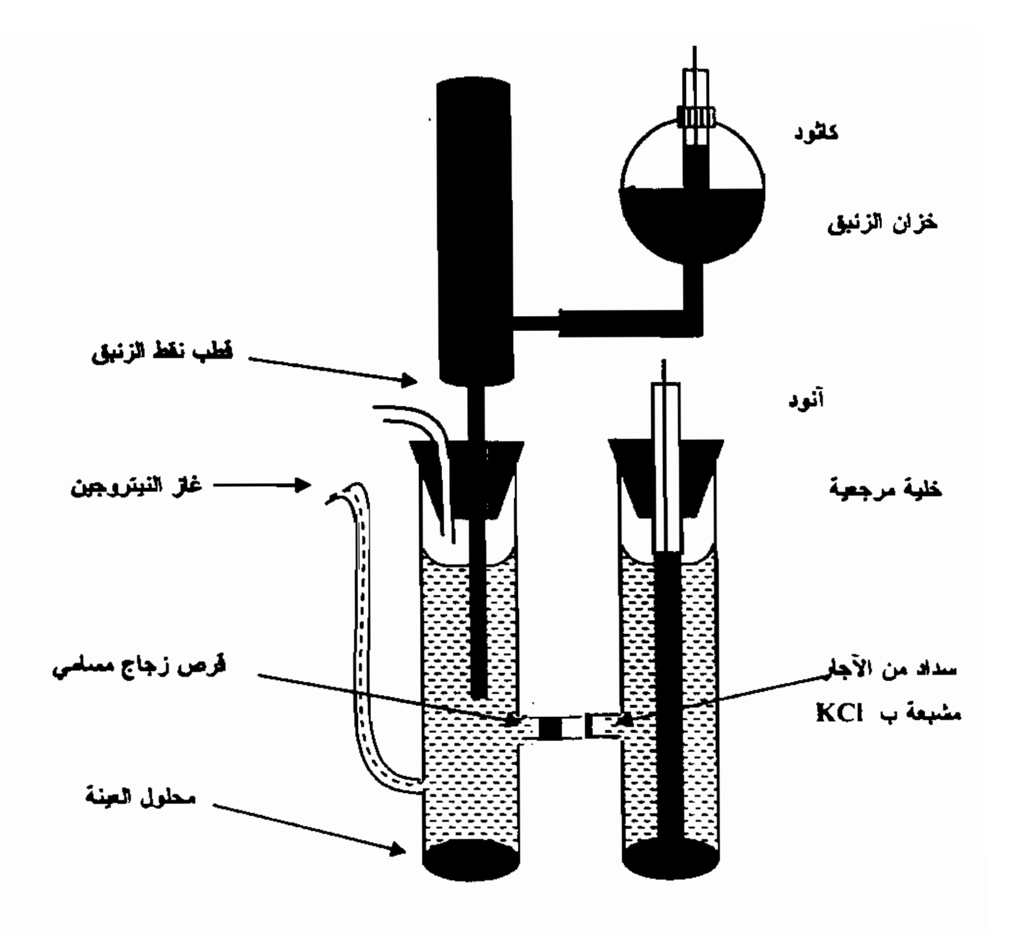
" طرق التحليل البولاروجرافية "

Polarographic Methods of Analysis

يمكن الحصول علي معلومات البولاروجرافيا عن طريق قياس التيــار بدلالــة الجهد المطبق علي خلية الكتروليتية **electrolytic cell** ذات نوعية خاصة ، ويعطي رسم هذه المعلومات منحني يسمي بمنحني التيــار – الجهــد **current – vultage curve** ويطلق عليه اسم البولاروجرام **polarogram** الذي يقوم بإعطاء معلومات نوعيــة .

خلايا البولاروجرافيا : Polarographic

تتكون خلية البولاروجرافيا من قطب مايكروئي **microelectrode** (قطــب دقيق) صغير مستقطب وقطــب المرجــع **reference electrode** الكبيــر غيــر المستقطب والمحلول المراد تحليله . أن للقطب المايكروئي (الدقيق) الذي تحدث عنده التفاعلات الكيميائية ، سطحاً معدنياً خاملاً ذا مساحة سطحية قدرها بضــع مليمتــرات مربعة ويعتبر قطب الزئبق القطار **Dropping mercury electrode** أكثر هــذه الأقطاب شيوعاً كما في الشكل التالي ، حيث ينددفع الزئبق في هذا القطب خلال أنبوب شعري دقيق لغرض تجهيز المحلول بسيل مستمر من القطرات المتماثلة ويبلغ أقصــي قطر لها بين **0.5** إلي **1** مليمتر ويبلغ عمر **life time** القطرة المثالي من **2** إلــي **6** ثانية . تتكون الأقطاب المايكروئية الباقية من أقراص **disks** أو أسلاك من البلاتــين ويجب أن يكون قطب المرجع في خلية البولاروجرافيا فلز آخر بدلاً من البلاتين .



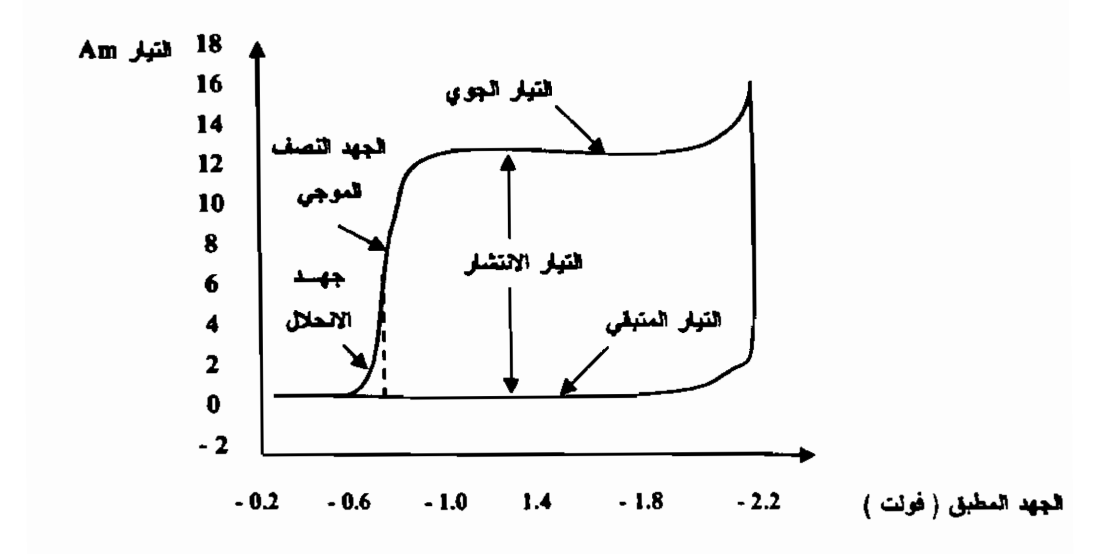
قطب نقط الزئبق مع الخلية البولاروجرافية

البولاروجرام :

يتألف البولاروجرام من رسم التيار بدلالة الجهد المطبق علي خلية البولاروجرافيا ويتصل القطب المايكروني – عادة – بالنهاية السالبة لمجهز الطاقة ويعطي للجهد المطبق إشارة سالبة تحت هذه الظروف كما يعطي للتيار إشارة موجبة وعندما تسير الالكترونات من مجهز الطاقة إلي القطب المايكروني يعني أن القطب يعمل كقطب سالب **cathode** . يبين الشكل التالي بولاروجرامين ، يعود البولاروجرام الأسفل لمحلول **0.1** مو كلوريد البوتاسيوم أما الأعلى فهو لمحلول مضاف من

1×10^{-3} مو كلوريد الكادميوم ويسمي منحني التيار – الجهد موجة البولاروجرافيـا polarographic ويتكون نتيجة للتفاعل التالي :-

$$Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$$



بولاروجرام أيون الكادميوم

نلاحظ أن الزيادة الحادة في التيار عندما يقارب 2- فولت في كلا الرسمين ، هو نتيجة اختزال أيونات البوتاسيوم ليعطي ملغم البوتاسـيوم **Potassium amalgam** ويتم الحصول علي موجة بولاروجرافية مناسبة للتحليل فقط بوجود زيادة كبيرة مـن الكتروليت الحامل **Supporting electrolyte** ولقد أدي كلوريد البوتاسـيوم هـذا العمل في هذا المثال . ولقد أظهر البولاروجرام أنه بوجود الكتروليت الحامل ، يمـر خلال الخلية وحتى بغياب أيونات الكادميوم تيار ضـعيف يسـمي التيـار المتبقـي **residual current** . ويتكون منحني التيار المتبقي المثالي نتيجة لمصدرين الأول بسبب اختزال الشوائب الضئيلة والموجودة في المحلول الأساسي **blank solution** ، بحيث توجد هناك كميات قليلة من الأوكسجين المذاب وأيونات الفلزات الثقيلة في الماء

المقطر إضافة إلي الشوائب الموجودة في الملح المستخدم كإلكتروليـت حامـل . أمـا السبب الثاني لحدوث التيار المتبقي فهو الشحن **charging** أو المكثف **condenser** إذ أن التيار يحدث نتيجة سريان الإلكترونات التي تشحن قطـرات الزئبـق المتقطـر بالنسبة للمحلول ويكون هذا التيار سالباً أو موجباً ، فعند الجهد الأكثر سالبية مـن **0.4** فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع يصاحب سطح كل قطرة زيادة مـن الإلكترونـات تحمل مع القطرة عدد انكسارها ، بحيث أن كل قطرة جديدة تشحن عند تكوينها وينتج عن ذلك تيار ضعيف مستقر . أما عند الجهود المطبقة التي هي أقل من حوالي **- 0.4** فولت فإن الزئبق يكون موجباً بالنسبة للمحلول ، وعليه فعند تكوين كل قطرة تتنـافر الالكترونات من علي السطح وباتجاه الزئبق ويكون الناتج تياراً سالباً . عـدد حـوالي **-0.4** فولت يكون سطح الزئبق غير مشحون ويكون تيار المكثف صفراً .

وثبت أن الجهد الذي عنده ينحرف بولاروجرام المادة الفعالـة بولاروجرافيـا التردد الجسيم الفعال عن منحني التيار المتبقي يسمي جهد الانحلال **decomposition potential** ومن الملامح المتميزة لموجة البولاروجرافيا هي المنطقة التي يزداد فيها التيار بصورة حادة ويصبح غير معتمد علي الجهد المطبق ويسمي التيار تحـت هـذه الظروف بالتيار الحدي **limiting current** . ويتكون التيار الحدي نتيجـة تحديـد سرعة المواد المشتركة في المشتركة في عملية القطب التي يمكن جلبها إلـي سـطح القطب المايكروئي بعد سيطرة مناسبة علي الظروف التجريبية ويمكـن تقـدير هـذه السرعة للنقاط كافية علي الموجة من سرعة انتشار المتفاعلات . يمكن إعطاء اسم تيار الانتشار **Diffusin current** للتيار الحدي المسيطر علي الانتشار **A diffusion controlled limiting current** ويرمز له بـ **id** . ولقد وجد أن تيار الانتشـار يتناسب طردياً مع تركيز المكونات المتفاعلة وتكون قيمة تيار الانتشار مهمة جداً فـي التحليل كما بالشكل إذ أن تيار الانتشار هو الفرق بين التيار الحدي والتيار المتبقـي ، وهناك قيمة أخري هي جهد نصف الموجة **half wave potential** وهو ذلك الجهد الذي يكون عنده التيار يساوي نصف تيار الانتشار ويرمز له عادة بـ **E ½** وتستخدم **E ½** للتحليل النوعي للمادة المتفاعلة .

معادلة ايكوفيك : Ikovic Equation

لقد تمكن العالم ايكوفك **Ikovic** من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير في تقدير قيمة تيار الانتشار باستخدام قطب الزئبق القطار وأثبت ايكوفك أنه عند درجة حرارة **25** ° م تكون المعادلة :

$$id = 607\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C$$

حيث أن :

id = معدل تيار الانتشار (بوحدة المايكروأمبير) خلال عمر قطرة الزئبق .

n = هو عدد فراداي لكل مول من أن المادة المتفاعلة .

D = هو معامل انتشار الجسيم الفعال مقاساً بوحدة سم ^{2} / ثانية .

m = سرعان سريان الزئبق مقاساً بالملجم / ثانية .

D = زمن سقوط القطرة بالثانية .

m = تركيز المادة المتفاعلة مقاس بالمليمول لكل لتر .

607 تمثل مجموع ثوابت متعددة .

مميزات وتحديدات قطب الزئبق المتقاطر :

Advantages and limitations of dropping mercury electrode :

لقطب الزئبق القطار مميزات عديدة مقارنة بالأنواع الأخرى من الأقطاب المايكروئية :

أولاً : له فوق جهد كبير **Large over voltage** لتكوين الهيدروجين من أيونات الهيدروجين وعليه يمكن دراسة اختزال كثير من المواد في المحاليل الحامضة ومن دون تداخل .

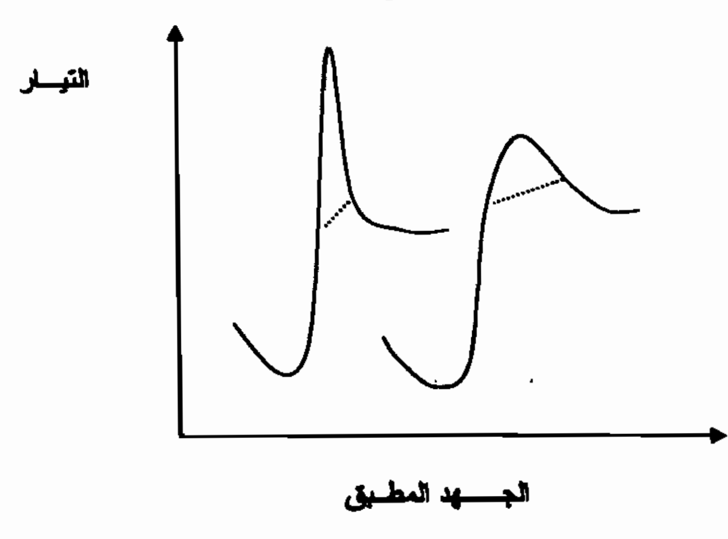
ثانياً : بسبب تجديد سطح الفلز باستمرار لا تعتمد صفات القطب علي ماضيه ولهذا نحصل علي منحنيات التيار – الجهد بصورة مضبوطة دون الاهتمام بأن القطب قد استخدم سابقاً .

ثالثاً : أن الصفة المفيدة لقطب الزئبق القطار هي حصـــوله علـــي معـــدل تيتـــارات مضبوطة عند أي جهد مطبق .

من أكثر التحديدات أهمية القطب الزئبق القطار سهولة تأكسد الزئبق وهذه الصفة تحدد استخدام الزئبق كقطب موجب **anode**. عندما يكون الجهد المطبق أكثر من **+ 0.4** فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع يحدث تكوين الزئبق (**I**) وأن التيار الناتج يمسك الموجات البولاروجرافيا للجسيمات المؤكسدة الأخرى في المحلول ولهذا يمكن استخدام قطب الزئبـــق القطـــار فقط في تحليل المواد المختزلة أو المواد سهلة التأكسد إضـــافة إلي أن استخـــدام قطـــب الزئبق القطار مزعج وميل الأنبـــوب الشعري لهذا القطـــب إلي الانسداد .

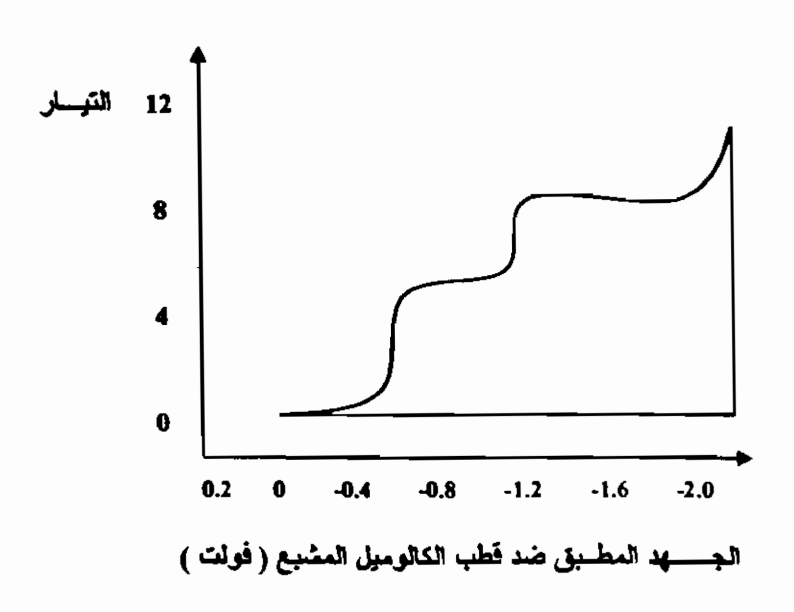
أقصي تيـــــار : **Current Maxima**

غالباً ما تتشوه أشكال البولاروجرافيا نتيجة لما يسمي بأقصى تيار كما بالشكل . وتتكون هذه المشكلة غير مرغوب فيها بسبب التداخل الذي تحدثه في حساب تيـــارات الانتشار وجهود أنصاف الموجات بصورة دقيقة ومضبوطة ولكن هناك طرق عديـــدة لإزالة أقصي تيار وذلك بإضافة كميات ضئيلة من مواد ذات وزن جزئي عـــال مثـــل الجيلاتين **gelatin** أو ترتيون **100-x (Triton x-100)** أو المثيل الأحمـــر أو أية صيغة أخري ويعتبر استعمال أول مادتين أكثر شيوعاً .



موجات الأوكسجين : Oxygen waves

يمكن اختزال الأوكسجين المذاب بسهول عند قطب الزئبق القطار في المحلــول المائي المشبع الهواء وعليه تظهر موجتان واضحتان تعزي لوجود هذا العنصر ، كما بالشكل التالي :



بولاروجرام اختزال الأوكسيد في محلول KCl – 0.1 ف مشبع بالهواء

أن الموجة الأولي تظهر نتيجة اختزال الأوكسجين إلي البيروكسيد :

$$O_{2\,(g)} + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2O$$

بينما تعود الموجة الثانية الي الاختزال المتواصل لبيروكسيد الهيدروجين :

$$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$$

وكما يبدو متوقعاً تكون الموجتان متماثلتين بالارتفاع ، كما تكون هذه الموجات البولاروجرافية مناسبة لتقدير تركيز الأوكسجين المذاب . أو وجود الأوكسجين غالباً ما يسبب تداخلاً في تقدير المواد الأخرى الفعالة بولاروجرافيا ولهذا فإن إزالة الأوكسجين

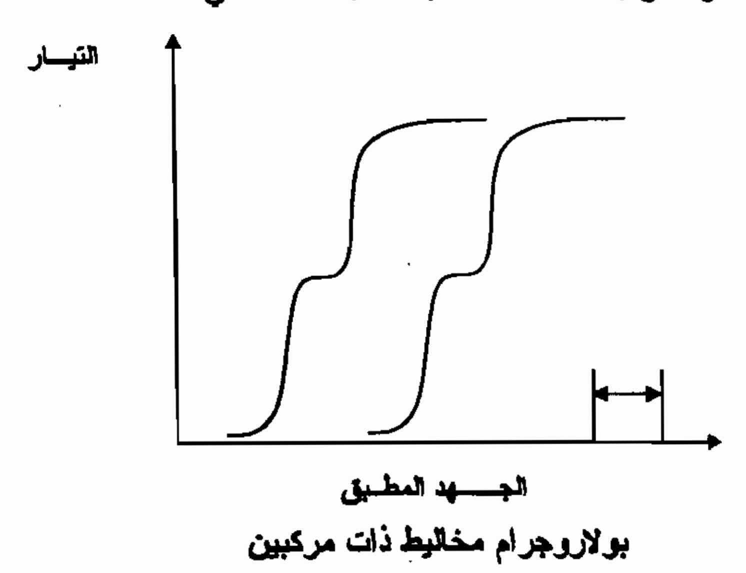
من المحلول تكون هي الخطوة الأولي في التحليل بواسطة البولاروجرافيا وذلك بتهوية المحلول المراد تحليله بغاز خامل كالنيتروجين الذي يعمل إزالة أو طرد الأوكسجين من المحلول المراد تحميله .

التحليل بواسطة البولاروجرافيا : Polarographic Analysis

يمكن بهذه الطريقة تحليل المواد العضوية واللاعضوية التي تختزل أو تتأكسد علي سطح الأقطاب عند مرور تيار كهربائي مستمر . ولهذا تستخدم القياسات البولاروجرافية علي نطاق واسع في مصانع الأدوية ومختبرات الأبحاث العلمية والتحاليل . ويعتمد علي هذه النظرية بوجه خاص عند تحليل السبائك والخدمات ، وكذلك عند تعيين الكميات الضئيلة من الشوائب في الفلزات النقية ومن أهم مجالات تطبيق طريقة التحليل البولاروجرافي هي :-

1- تحليل المخاليط :

يمكن إجراء تقدير كمي نظرياً لكل مركب في خليط يحتوي علي عدد من المركبات باستخدام بولاروجرام واحد علي شرط أن يكون الفرق بين جهود نصف الموجة للجسيمات أو المركبات المختلفة كافياً كما بالشكل التالي :



بولاروجرام مخاليط ذات مركبين

يتم اختزال المركب الموجود بأكبر كمية **major constituent** بسهولة أكثر من المركب الموجود بأقل كمية **minor constituent** وعلي أية حال تكون الدقـة التي يقدر فيها الأخير ضعيفة وذلك لأن تيار الانتشار التابع له يشغل جزءاً قليلاً فـي مقياس التيار . أن الأخطاء القليلة في قياس التيار تحت هذه الظروف تؤدي الي أخطاء نسبية كبيرة في التحليل ولا تحدث هذه المشكلة عندما يكون المركب الموجود بأقل كمية هو الأكثر اختزالاً إذ يمكن تقدير تيار انتشاره عند حساسية تيار عاليـة . ومـن ثـم تخفض الحساسية من أجل قياس المركب الموجود بكمية أكبر .

هناك طرق عديدة يمكن إتباعها لمعالجة المخاليط التي تحتوي علي مركبـات بنسب تركيزية غير مرغوب فيها ومن أفضل هذه الطرق ظهـور موجـة المركـب الموجود بأقل كمية أولاً خلال تغير الالكتروليت الحال بوجود كواشف تعقيـد متعـددة وغالباً ما يمكن إجراء هذه الطريقة أو غيرها إذ كان بالإمكان استخدام فصل كيميـائي مسبقاً .

2- تقدير التركيز : Determination of concentration

أن أحسن وأبسط طريقة للتحليل الكمي البولاروجرافي هي تلك التي تتضـمن تحضير منحني المعيار المسبق لمجموعة من المحاليل القياسية وهذه المحاليل القياسـية يجب أن تكون ، قدر الإمكان ، مماثلة لمحلول النموذج المراد تحليليـة وذات تركيـز تعطي تراكيز المحاليل المجهولة المراد تحليلها أما الطريقة الأخرى المفيدة فهي طريقة الإضافة القياسية إذ يقاس تيار انتشار حجم مضبوط ومعلوم مـن محلـول النمـوذج ويضاف بعدئذ كمية معلومة من المادة المراد تحليلها ويقاس تيار الانتشار مرة ثانية ، وعندما تكون العلاقة بين التيار والتركيز خطية فإن الزيادة في ارتفاع الموجة سـوف تؤدي إلي حساب تركيز المادة في المحلول الأصلي أو النموذج . تعد طريقة الإضـافة القياسية مهمة وبخاصة عندما يكون تيار الانتشار حساساً لمركبات أخري موجودة في المحلول والنموذج .

3 – التحليل البولاروجرافي اللاعضوي :

يمكن تطبيق البولاجرافي عادة في تحليل المواد اللاعضوية إذ يمكن اختـزال معظم الأيونات الموجبة الفلزية عند قطب الزئبق المتساقط لتكوين مملغم الفلز وأيون في حالة تأكسد منخفضة كما يمكن اختزال الفلزات القلوية وفلـزات الأتربـة القلويـة بشرط إلا يتفاعل الالكتروليت الحامل عند جهود عالية معينة ، ويكون استعمال رباعة الكيل هاليدات الأمونيوم في مثل هذه الحالة مفيداً .وغالباً ما يعتمـد نجـاح التحليـل البولاروجرافي للأيونات الموجبة علي الالكترولين الحامل المستعمل ، مثال علي ذلك ، عند استعمال كلوريد البوتاسيوم كالكتروليت حامل فإن موجات الحديد (III) والنحاس (II) تتداخل مع بعضها البعض ، بينما في وسط الفلوريد فإن جهد نصف موجـة الحديد (III) ينزاح بمقدار - 0.5 فولت بينما يتغير جهد نصف موجة النحاس (II) بمقدار يضع مئات الملي فولت ، وعليه فإن وجود الفلوريد يؤدي إلي ظهور موجـات متباعدة لكل من الأيونين ويمكن تطبيق طريقة البولاروجرافيا أيضاً في تحليل الأيونات السالبة اللاعضوية مثل : برومات ، أيودات ، دايكرومات ، فاندات ، ونتريت تتـأثر عموماً بولاروجرامات هذه المواد بـأس هيـدروجين المحلـول (pH) وذلـك لأن الهيدروجين يشترك في عملية الاختزال ، وعلي الأساس فمن الضروري تثبيـت pH المحلول باستخدام محلول منظم جيد .

أن بعض الأيونات السالبة اللاعضوية التي تكون معقـدات أو رواسـب مـع أيونات الزئبق تكون مسئولة عن الموجات الانتقائية التي تحدث في منطقة صفر فولت وهنا يتضمن تفاعل القطب عملية تأكسد مثل :

$$2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$$

$$Hg(l) + 2S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons Hg(S_2O_3) + 2e$$

4- التحليل البولاروجرافي العضوي :

Organie polarographic Analysis

استخدمت طريقة البولاروجرافيا في دراسة وتحليل المواد العضوية إذ يمكن تأكسد واختزال عدد من المجموعات العامة الشائعة عن قطب الزئبق القطار ولهذا يمكن تحليل المركبات الحاوية علي هذه المجموعات بولاروجرافيا . أن تفاعلات المركبات العضوية بصورة عامة عند القطب المايكروني تكون أبطأ وأكثر تعقيداً من تفاعلات الأيونات الموجبة واللاعضوية ولهذا فإن التفسير النظري للمعلومات البولاروجرافية يكون صعباً . وبالرغم من وجود هذه الصعوبات ثبت بأن التحليل العضوية البولاروجرافي العضوي يعطي دراسة تركيب وتشخيص المركبات إضافة إلي التحليل الكمي للمخاليط .

ويمكن التوقع بأن المركبات العضوية التالية التي تحتوي مجاميع عضوية تعطي موجة أو موجتين بولاروجرافية .

(أ) مجموعة الكاربونيل : تتضمن الألدهيدات والكيتونات والكينونات وتعطي موجات بولاروجرافية ، بحيث يمكن أن تختزل الألدهيدات بصورة عامة عند جهود أقل من الكيتونات . كما أن اقتران الرابطة المزدوجة في الكاربونيل تسبب انخفاض جهود نصف الموجة .

(ب) تختزل بعض الأحماض الكاربوكسيلية بولاروجرافي بالرغم من أن بعض الأحماض أحادية الكاربوكسيل الأليفاتية والأروماتية لا تختزل بولاروجرافيا . ولقد أعطت الأحماض ثنائية الكاربوكسيل ، مثل حامض الفيوماريك ، حامض الماليك أو حامض الفثاليك التي تكون فيا المجموعات الكاربوكسيلية مقترنة مع الأخرى ، بولاروجرامات متميزة ، ويكون هذا صحيح أيضاً بالنسبة لبعض أحماض الألدهيد ، والكيتو

(ج) تعطي معظم البيروكسيدات والأيبوكسيدات بولاروجرامات .

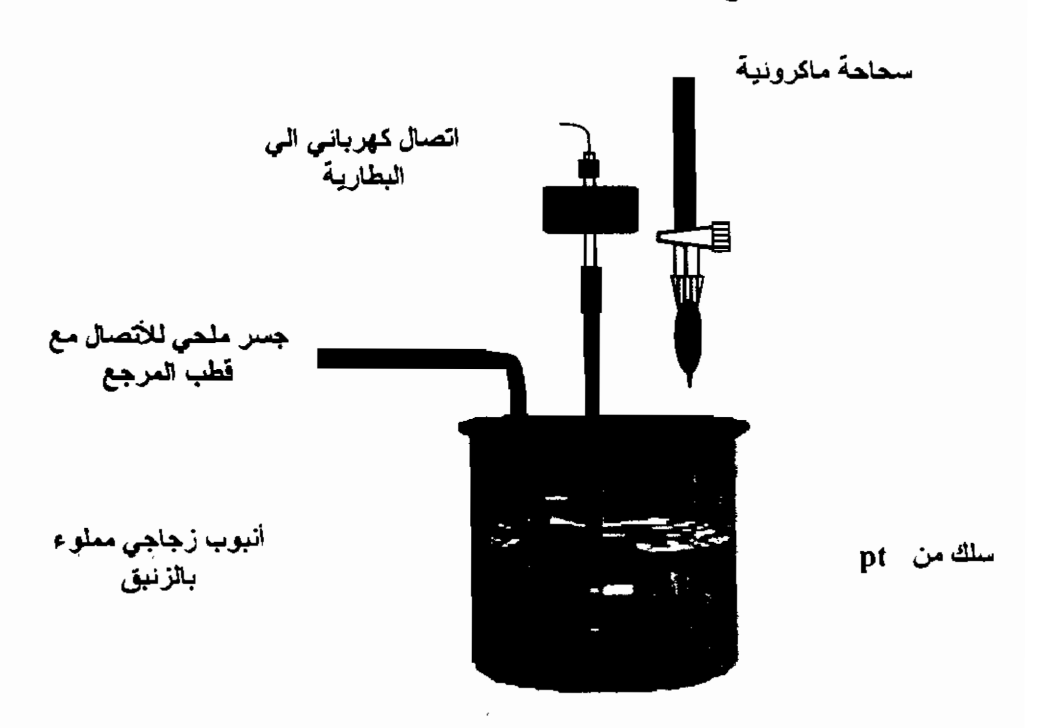
(د) تختزل مجموعات النيترو والنيتروز وأوكسيد الأمين والأزو بصورة عامة عند قطب الزئبق القطار .

(هـ) تعطي معظم مجموعات الهالوجينات العضوية موجبة بولاروجرافية وذلك نتيجة إحلال مجموعة الهالوجين بذرة هيدروجين وتختزل (C ≡ C) عندما مقترنة مع رابطة مزدوجة أخري كحلقة أوروماتية أو مجموعة غير مشبعة .

(ز) تعطي الهيدروكوينونات والميركابتانات موجات أنودية .

المعايرات الأمبيرومترية : Amperometri Titration's

المعايرات الأمبيرومترية نوع من أنواع البولاروجرافيا التي يمكن بواسطتها تعين نقطة التكافؤ . وتعتمد طريقة المعايرة هذه علي قياس التيار الانتشاري الذي يتغير أثناء تفاعل المادة المدروسة مع الكاشف المضاف إليها ويبين الشكل التالي الجهاز المستخدم لأداء هذا النوع من المعايرات

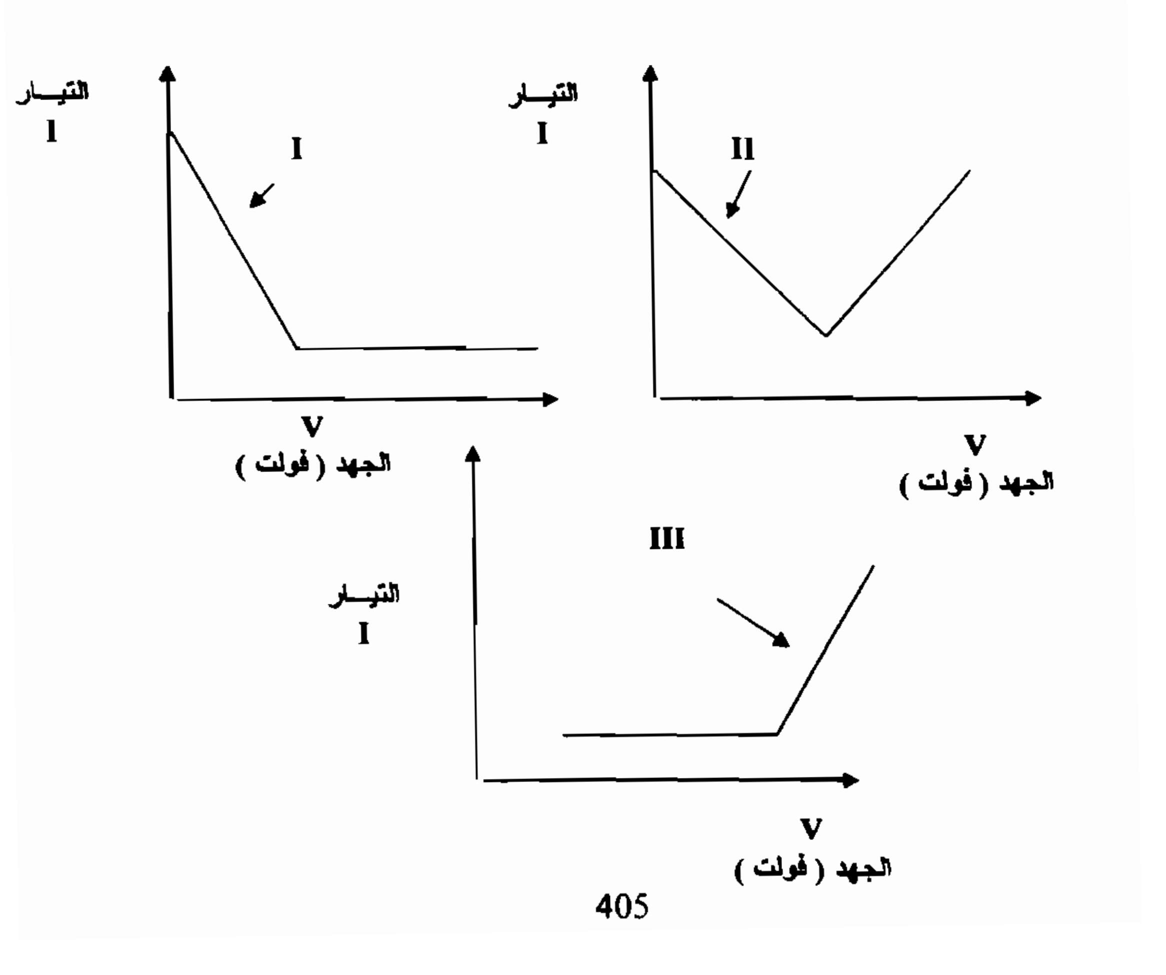


وتتلخص المعايرات الأمبيرومترية فيما يلي : يسكب حجم معين من المحلـــول المدروس في جهاز التحليل الكهربائي المزود بكاثود زئبق قطار وآنود زئبقـــي كبيـــر يطبق بين القطبين جهد معلوم ولازم لتحرر هذا الفلز أو ذلك علي الكـــاثود ثـــم يبـــدأ بالمعايرة وتسجل المعلومات التي يعطيها القارئ أو الجلفـــانوميتر أثناءهـــا . وأخيـــراً تستخدم نتائج المعايرة لرسم منحني المعايرة الأمبيرومتري حيث تدرج علـــي محـــور الصادات قيم شدة التيار وعلي محور السينات حجوم المحلول القياسي ثم تعين نقطـــة التكافؤ علي هذا المنحني .

منحنيـــات المعايرات الأمبيرومتريـــة :

Amperometri Titration's curves

توضح الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرات الأمبيرومترية ويمكن تقسيمها إلي :



حيث أن :

I – منحني معايرة مادة مختزلة بكاشف لا يختزل .

II – منحني معايرة مادة مختزلة بكاشف مختزل .

III – منحني معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل .

أولاً : يتضاءل التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف حتى يبلغ قيمة صغري ولاحظ مثل هذا المنحني عند تسحيح أيونات الرصاص بأيونات الكبريتات . ففي هذه الحالة تكون شدة التيار الانتشار في البداية كبيرة نسبياً ثم تنخفض كلما تفاعلت الأيونات Pb^{2+} مع الأيونات SO_4^{-2} مكونة $PbSO_4$. وبعد بلوغ نقطة التكافؤ لن تتغير شدة التيار من جراء إضافة محلول الكبريتات القياسي .

ثانياً : يتضاءل التيار الإنتشاري أثناء إضافة الكاشف إلي المحلول المدروس ثم يزداد من جديد بعد أن يبلغ قيمة صغري عند نقطة التكافؤ . ونحصل علي منحني من هذا النوع شكل (II) أثناء معايرة محلول يحتوي علي أيونات الرصاص مع محلول البيكاربونات .

ثالثاً : يبقي التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف ثابتاً حتى اللحظة التي يضاف عندها زيادة من الكاشف حيث يزداد هذا التيار بعد ذلك ، شكل (III) وهذا ما يلاحظ مثلاً أثناء معايرة أيونات الكبريتات بمحلول نترات الرصاص .

" الأسئلـــــــة "

1- تكلم عن خلايا البولاروجرافيا .

2- اشرح مع الرسم قطب نقط الزئبق والخلية البولاروجرافية .

3- وضح مميزات وتحديدات قطب الزئبق المتقاطر .

4- أذكر كيف يمكن الحصول علي أقصي تيار في البولاروجرافية .

5- اشرح مع الرسم كيفية تحليل المحاليل .

6- تكلم عن كيفية تقدير التركيز في البولاروجرافية .

7- اشرح بالتفصيل التحليل البولاروجرافي اللاعضوي .

8- اشرح مع ذكر الأمثلة التحليل البولاروجرافي في العضوي .

9 - أذكر المعايرات الأمبيررومترية .

10- وضح مع الشرح والرسم المنحنيات المعايرات الأمبيرومترية .

الباب الثانى عشر

طرق الفصل التحليلية

الباب الثاني عشر

" طرق الفصل التحليلية "

Methods of Analytical Separation

إن جميع طرق الفصل لها عملية مشتركة إلا وهي توزيع المكونات في مزيج بين طورين ثم بعد ذلك يمكن فصلها بطريقة ميكانيكية . فإذا كانت النسبة بين كمية أحد المكونات المعينة في كل طور أي (نسبة توزيع) تختلف عن المكون الآخر فإن عملية الفصل للمكونين تكون ممكنة . وللتأكد من أن عملية تعقيد الفصل تعتمد علي الاختلاف بين نسب التوزيع للمكونين نلاحظ أنه عندما يكون الاختلاف شديداً فإن إجراء عملية واحدة تكون كافية لغرض الفصل . مثال ذلك الترسيب الأحادي باستخدام أيون الفضة يكون ملائماً لغرض فصل الكلوريد من آنيونات عديدة . وتكون هنا نسبة أيون الكلوريد في الطور الصلب الي أيون الكلوريد الموجود في حالة إتزان في الطور المائي الكبير جداً ، في حين تقرب موازنة النسب مثلاً لأيونات النترات أو البركلورات من الصفر .

وتصبح الحالة أكثر تعقيداً عندما تكون أساساً نسبة التوزيع لأحد المكونات صفراً ، لكن النسبة للمكونات الأخرى ليست كبيرة جداً . وهنا فإننا نحتاج إلي عملية متعددة المراحل . مثال ذلك يمكن استخلاص اليورانيوم (VI) بواسطة الايثر من محلول مائي لحامض النتريك . وبالرغم من أن نسبة التوزيع في الطورين تقريباً واحد لعملية استخلاص أحادية ، فإن اليورانيوم (VI) يمكن فصله بإعادة الاستخلاص من المحلول المائي باستعمال أجزاء جديدة من الايثر .

الأخطاء الناتجة من عملية الفصل :

إن عملية افصل التي تعتمد اعتمادا عاماً علي عمليات الاتزان لا يمكن أن تكون عمليات فصل تامة للفصائل المتداخلة من الفصائل المراد تحليلها . وعليه فإن العاملين اللذين يجب أن يؤخذا بنظر الاعتبار في أي عملية فصل هما :

(1) اكتمال عملية استرداد الأتاليت .

(2) درجة الفصل عن المكونات غير المرغوب فيها .

إن هذه العوامل يمكن أن يعبر عنها جبرياً بنسب الاسترداد **Q (Recovery ratios)** . مثال ذلك ، إذا كانت **X** هي كمية الأتاليت الذي استرد في الفصل وإن هي كمية **X** في النموذج الأصلي يمكن التعبير عن نسبة الاسترداد بواسطة المعادلة التالية:

$$\mathbf{Q\,x} = \frac{X}{Xo}$$

حيث أن **Xo** و **X** تمثلان الكميات الابتدائية والنهائية علي التـوالي وكلمـا أصبحت صغيرة . كلما أصبحت عملية الفصل أفضل .

إن الاسترداد غير الكامل إلي **x** يؤدي دائماً إلي خطأ سالب . إن الخطأ المرافق غير الكامل إلي **x** يؤدي دائماً إلي خطأ سالب . إن الخطأ المرافق للإزالة غير التامـة إلي **y** سوف يكون موجباً إذا كانت هذه الفصائل مشاركة للكمية المقيسة تحليلياً ويكون الخطأ سالباً إذا كانت تقلل من القيمة المعنية . ولاختيار طبيعة هـذه الأخطـاء دعنـا نفترض أن التحليل يعتمد علي قياس قسم من الكمية **M** التي تتناسب مع كمية **x** وكمية **y** في المحلول الذي يلي عملية الفصل (أن **M** ربما تمثـل الكتلـة ، أو الحجـم ، أو الامتصاص ، أو تيار الانتشار **diffusion curront** ، وهلم جرا وعليه فيمكن كتابة

$$\mathbf{Mx = KxX}$$

$$\mathbf{My = KyY}$$

إذ أن **Kx** و **Ky** ثوابت تتناسب مع دقة القياس لكل مكون (تكون **Ky** سـالبة عندما تتداخل بحيث تؤدي إلي تقليل حساسية القياس إلي **X**) .

فإذا كانت كل من **X** و **Y** موجودة فإن قياس قيمة **M** تمثل مجموع المكونات **X** ، **Y**

$$\mathbf{M = Mx + My}$$

لنفرض أن Mo هي قيمة للكمية المقيسة التي يمكن الحصول عليها عندما لا يحتوي النموذج علي y ، فإن :

$$Mo = Kx\, Xo$$

فعليه عندما يكون كلا X , Y موجودة فإن الخطأ النسبي المرافق لعملية الفصل يمكن أن يعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\text{الخطأ النسبي بسبب عملية الفصل} = \frac{(M - Mo)}{Mo}$$

وبتعويض المعادلات السابقة نحصل علي :

$$\text{الخطأ النسبي} = \frac{KxX + KyYo - KxXo}{KxXo}$$

وبالتعويض الآخر نحصل علي :

$$\text{الخطأ النسبي} = \frac{KxQxXo + KyQyYo - KxXo}{KxXo}$$

يمكن إعادة ترتيب هذا التعبير كالآتي :

$$\text{الخطأ النسبي} = (Qx - 1)\ \frac{KyYo}{KxXo}\ Qy$$

يمثل المصطلح الأول في هذه المعادلة الخطأ الذي يرافق الخسارة بـ X خلال عملية الفصل . فعليه فإذا 99 % من X استرداد خلال عملية الفصل (Qx = X/Xo = 0.99) فإن خطأ نسبياً مقداره 0.01 – أو 1 % – ينتج من هذا المصدر .

يأخذ المصطلح الثاني من هذه المعادلة بحساب الخطأ الناتج من الإزالــة غيــر التامة إلي y بواسطة الفصل . إن قيمة هذا الخطأ لا تعزي فقط إلي نسبة استرداد Q ، ولكنها تعتمد كذلك علي نسبة Yo إلي Xo في النموذج .

وعليه فإن نسبة استرداد عالية مقبولة Qx تكون مرغوبة لفصل المكونات القليلة غير المرغوب فيها x من المكون الرئيسي y . إن هذه الحالة غالباً مــا تحســب فــي التحليل الأيثري عندما تكون نسبة Yo إلي Xo في بادئ الأمر هي قدر 10^6 إلي 10^7

ويبدو أن الخطأ المستهدف في عملية الفصل يعتمد كذلك علي الدقة النسبية للقياس M للمكونين (K_y / K_x) فإن لم يتأثر هذا القياس تأثيراً كبيراً بوجود Y (وهذه معناه ، إذا كانت Ky صغيرة) فإن عملية الفصل النسبي غير التام تكــون مناســبة لــذلك التحليل . ومن جهة أخري فإذا كان نظام القياس متساوي الحساسية لكلا x و y فقــد يتطلب الأمر عملية فصل أكثر اكتمالا .

الفصل بواسطة الترسيب : Separation by Precipitation

الفصل بواسطة الترسيب يعتمد علي الاختلاف في الذوبانية بين الفلــز المحلــل والمكونات غير المرغوب فيها . أن دراسة حاصل الإذابة سوف توفر الدليل فيمــا إذا كان بالإمكان إجراء الفصل النظري وسوف يعرف الشروط اللازمة للحصــول علــي عملية الفصل .

طرق الفصل بالتحكم في الحامضية :

هناك اختلافات كبيرة موجودة بين الذائبات للهيدروكسيدات والأكاســيد المائيــة والأحماض لعناصر مختلفة . ويمكن أن يتغير أيضاً تركيز أيونــات الهيــدروجين أو الهيدروكسيل في المحلول بمعامل مقداره 10^{14} أو أكثر ويمكــن أن يســيطر عليهــا باستعمال المحاليل المنظمة ونتيجة لذلك فإن العديد من طرق الفصل التي تعتمد علــي

السيطرة علي الدالة الحامضية pH تكون متوفرة من الناحية النظرية لـدي المحلـل . وبالممارسة فإن طرق الفصل هذه يمكن أن تجمع في ثلاثة أصناف :

1 – تلك التي تجري في محاليل مركزة نسبياً للأحماض .
2 – تلك التي تجري في محاليل تحتوي علي محلول منظم عند قيم متوسطة من الدالة الحامضية pH .
3 – تلك التي تجري في المحاليل مركزة لهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

الفصل باستعمال محاليل الأحماض القوية :

ترسب العديد من العناصر كأكاسيد ذات ذوبانية قليلـة مـن محاليـل مركـزة للأحماض المعدنية . وتتكون هذه المواد الصلبة أحياناً خلال إذابة النمـوذج ويمكـن إزالتهـا في بداية التحليـل . ويترسب التنجستين (VI) . التانتوليم (V) والسليكون (IV) بوصفها أكاسيداً بوجود الأحماض المركـزة البركلوريـك والهيـدروكلوريك والنتريك والكبريتيك . ويكون القصدير والأنتيمون أكاسيداً حامضية بوجـود حـامض البركلوريك المركز الساخن أو حامض النتريك المركز الساخن .

ويمكن فصل المنجنيز كثاني أكسيد وذلك بتسخين محلـول حامضـي لحـامض البركلوريك أو النتريك لأيون المنجنيز (II) مـع وجـود مؤكسـد مثـل كلـورات البوتاسيـوم .

ترسيب الأكاسيد القاعدية من المحاليل المنظمة :

تحتاج هذه العملية لقيم عالية من الدالة الحامضية لعملية الفصل التامة ويتضـح من النتائج أن هناك العديد من عمليات الفصل المفيدة يمكن إجراؤها وذلك بالسـيطرة الجيدة علي الدالة الحامضية باستعمال بعض مخاليط المحاليل المنظمة التي تحافظ علي تركيز ملائم لأيون الهيدروجين .

ويحتمل أن يكون المحلول المنظم (أمونيا – كلوريد الأمونيوم) الوسط الأكثر شيوعاً في الاستعمال لفصل الحديد ، والكروم والألمونيوم والتيتانيوم من المنجنيز (II) وهيدروكسيدات الأتربة القلوية . ويبقي النحاس والزنك والنيكل والكوبلت في المحلول بوصفها معقدات أمينية ثابتة . أن الرواسب المتكونة في هذا المحيط غالباً ما تكون جيلاتينية ومن الصعوبة التعامل معها . وأيضاً نتيجة للأدمصاص السطحي التي تميل إلي الترسيب المشارك لقسم من الأيونات الغريبة .

ويوفر ترسيب الأكاسيد المائية للحديد والألومونيوم ، والكروم ، من وسط حامضي طريقة للفصل ملائمة أكثر من الأيونات الثنائية الشحنة الموجبة الشائعة . ونستعمل طريقة الخلات القاعدية التي فيها يتم المحافظة علي الأس الهيدروجيني pH بواسطة المحلول المنظم حامض الخليك – خلات الأمونيوم بصورة واسعة لهذه الغاية . وهناك محاليل منظمة حامضية أخري تكون جيدة الاستعمال مثل حامض البنزويك – بنزويت – حامض الفورميك – الفورمات ، وحامض السيسانيك – سيسنين . وفيما يلي جدول لقيم الأس الهيدروجيني الذي تترسب عنده بعض الأكاسيد .

جدول قيم pH التي تترسب عندها أكاسيد مائية معينة .

PH	أيـــون الفلـــز
11	Mg (II)
9	Ag (I) , Mn (II) La , Hg (II)
8	Ce (III) , Co (II , Ni (II)
	C d , Pr . Nd , Y
7	Sm, Fe (II) , Pb
6	Zn , Be , Cu , Cr (III)
5	Al
4	U (VI) . Th
3	Sn (II) . Zr . Fe (III)

الفصل بإستعمال محاليل القواعد القوية :

في المحاليل القاعدية القوية وبوجود العامل المؤكسد مثل بيروكسيد الصوديوم فإن عدداً من العناصر الأمفوتيرية تكون ذائبة ويمكن فصلها عن الأيونات التي تكون رواسباً تحت هذه الظروف . وهناك فصائل تبقي ذائبة مثل الزنك والكروم والفناديوم واليورانيوم وفصائل أخري تكون رواسباً مثل الحديد والكوبلت والنيكل ، وعناصر الأتربة النادرة .

عمليات الفصل علي هيئة كبريتيد :

تكون معظم الكاتيونات كبريتدات شحيحة الذوبان باستثناء الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية . إن هذه الكاتيونات تختلف في قابلية ذوبانها اختلافاً كبيراً ، وبسبب سهولة السيطرة علي تركيز أيون الكبريتيد للمحلول المائي وذلك بواسطة ضبط الأس الهيدروجيني ولذلك فإن الفصل الذي يعتمد علي تكون الكبريتيدات وجد استعمالا واسعاً . حيث يمكن أن تترسب الكبريتيدات من محلول متجانس ، وإن الأيون السالب يجهز إلي المحلول عن طريق التحلل المائي للثايراستامايد .

المرسبات :

إن أيونات الفوسفات والكاربونات والأوكزالات غالباً ما تستعمل بوصفها مرسبات للأيونات الموجبة ، ويكون سلوكها غير انتقائي ، ولذلك فإن فصلا أولياً يجب أن يسبق استعمالها . وتكون أيونات الكلوريد والكبريتات مفيدة بسبب سلوكها الخاص النسبي ويمكن استخدام الفلوريد لفصل الفضة عن معظم الفلزات في حين تستخدم الكبريتات غالباً لفصل مجموعة من الفلزات التي تشتمل علي الرصاص والباريوم والسترونيوم .

طرق الاستخلاص : Methods of Extraction

لقد استعملت تقنية الاستخلاص علي نطاق واسع وذلك لفصل المكونات للأنظمة العضوية . مثال ذلك تفصل الأحماض الكاربوكسيلية عن المركبات الفينولية

باستخلاص المحلول اللامائي للنموذج باستعمال المحلول المائي المخفف لبيكاربونات الصوديوم . إن الأحماض الكاربوكسيلية يمكن نقلها نقلاً تاماً للطور المائي . في حين تبقي المكونات الفينولية في الطور العضوي .

لقد وجدت أيضاً طرق الاستخلاص تطبيقات مفيدة للمواد مثال ذلك النترات ، والكلوريدات والثايوسيانات لأعداد كبيرة من الكاتيونات إذ يمكن إستخلاصها مع المذيبات العضوية ، وبالمكان فصل تلك الكاتيونات عن الأملاح التي لا يمكن استخلاصها . فضلاً عن أن العوامل العضوية المخلبية **Organic chelating agents** لها القابلية علي استرداد عدد من الكاتيونات اللاعضوية التي لها القابلية علي أن تستخلص بواسطة المذيبات العضوية .

الأساس النظري :

إن الحاجز الفاصل للمذاب بين مذيبين غير ممتزجين يوصف بواسطة قانون التوزيع **distribution law** فإذا إفترضنا أن فصائل المذاب **A** موزعة نفسها بين الطورين العضوي والمائي ، فيمكن بيان الإتزان الناتج كما يأتي :

$$\mathbf{A\ aq} \rightleftharpoons \mathbf{A\ org.}$$

حيث أن **aq** و **org** تشيران إلي الأطوار المائية والعضوية علي التوالي . ومثالياً فإن نسبة الفعاليات **A** في الطورين تكون ثابتة ولا تعتمد علي الكمية الكلية إلي **A** ، ذلك عند درجة حرارة معلومة .

$$\mathbf{K} = \frac{[A_{org}]}{[A_{aq}]}$$

حيث أن ثابت الاتزان **K** هو معامل التوزيع **distribution Coefficient** .
وربما يوجد المذاب في قسم من الأنظمة في حالات مختلفة من التجمعات في المذيبين ، فإن الاتزان يصبح .

$$X(Ay)_{aq} \rightleftharpoons Y(Ax)_{org}$$

وإن معامل الحاجز الفاصل يأخذ الشكل .

$$K = \frac{[(AX)_{org}]^{y}}{[(Ay)_{aq}]^{x}}$$

ومثال ذلك عند استخلاص الفلز – العضوي المخلبـــي . **metal organic Chelate** فإنه من الضروري إن يؤخذ بالحسبان تفكك المخلب في الطور المائي . وعليــه فــإذا كانت **A** هي المخلب المستخلص و **m** و **X** تمثل أيون الفلز والعامل المخلبــي علــي التوالي فيجب أن يدرس أيضاً الاتزان الآتي :

$$A_{aq} \rightleftharpoons M_{aq} + X_{aq}$$

$$K_{inst} = \frac{1}{K_1} = \frac{[A_{aq}][X_{aq}]}{[A_{aq}]}$$

وهنا فإن تركيز **A** في الطبقة العضوية يعتمد أيضاً علي ثابت التكوين للمعقد في الماء وتركيز العامل المخلبي .

وتساعد معاملات التوزيع المحلل الكيميائي علي تعيين شروط التجربة اللازمــة لنقل المذاب من أحد المذيبات إلي الآخر . لنفرض أنه لدينا V_{org} مل مــن المحلــول المائي والذي يحتوي علي **a** مليمول من **A** وإن هذا المحلول يستخلص مع V_{org} مل من مذيب عضوي غير قابل للامتزاج . وعند التوازن ، فإن **X** مليمول من **A** سوف تبقي في الطبقة المائية ، وعليه

$$A_{aq} = \frac{X_1}{V_{aq}}$$

لذلك سوف تتبع

$$A_{org} = \frac{(a - X_1)}{V_{org}}$$

وبالتعويض في معادلة الاتزان وإعادة ترتيبها تحصل علي :

$$X_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} + V_{aq}} \right) a$$

إن عدد المليمولات في X_2 التي تبقي بعد عملية الاستخلاص الثانية للماء مع حجم مماثل من المذيب سوف تكون للسبب نفسه كما يأتي :

$$X_2 = \left(\frac{V_{oq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right) a$$

وبعدد n من الاستخلاصات ، يعطي عدد المليمولات المتبقية بواسطة التعبير .

$$X_n = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right)^n a$$

النسبة المئوية المستخلصة :

إن نسبة التوزيع D ثابتة ولا تعتمد علي النسبة الحجمية . فإن كان الحجم المستعمل من المذيب العضوي أكبر فيجب أن تذوب كمية أكثر من المذاب في هذه الطبقة للمحافظة علي نسبة التركيز ثابتة ولإشباع نسبة التوزيع . ويساوي الجزء المستخلص من المذاب في حين تكون المليمولات هي المولارية مضروبة بالمليلترات وهكذا فإن النسبة المئوية المستخلصة تكون كما يأتي :

$$E = \frac{[S]_{org}\ V_{org}}{[S]_{org}\ V_{org} + [S]_{aq}\ V_{aq}} \times 100$$

علماً أن V_{org} ، V_{aq} هما حجوم الطبقات العضوية والمائية علي التوالي . ومن الممكن أن نلاحظ من هذه المعادلة أن النسبة المئوية المستخلصة لهـا علاقـة بنسـبة التوزيع .

$$E = \frac{100\ D}{D + (\ V_{aq}\ /\ V_{org}\ )}$$

عندما $V_{aq} = V_{org}$

$$E = \frac{100\ D}{D + 1}$$

في هذه الحـالة إذا كانت **D** أقـل من **0.001** يمكن أن نعتبر المـذاب قـد حجـز كمياً . وأساسـاً قد يستخلـص المذاب كمياً عندما تكون **D** أكثر مـن **1000** وتتغير النسبة المئوية المستخلصة من **99.5** إلي **99.9** وذلك عندما تتضـاعف **D** من **500** إلي **1000** .

أنواع الاستخلاص : Types of Extraction

<u>1 – الاستخلاص البسيط : Simple Extraction</u>

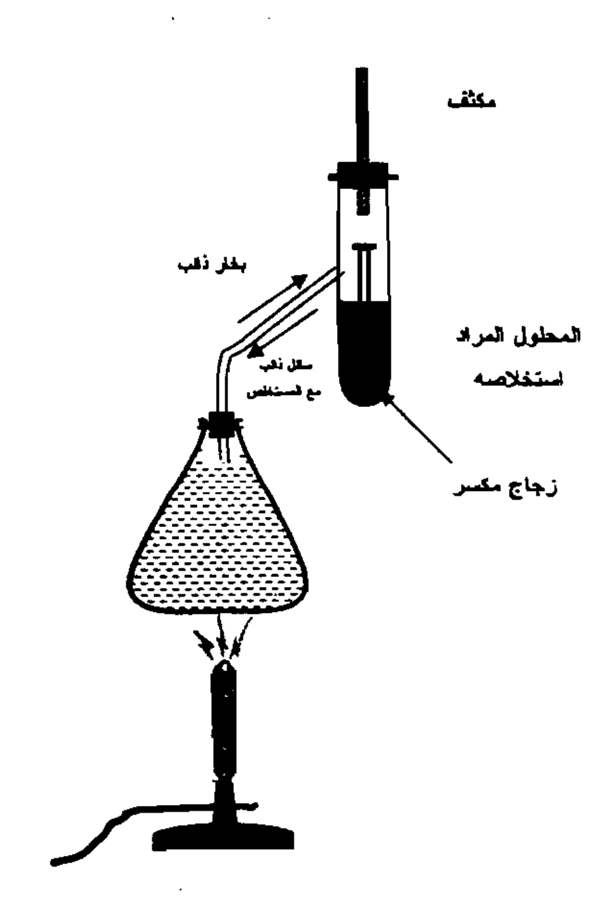
يمكن أن تكون عملية الفصل بالاستخلاص عملية بسيطة ويشترط بأن معامـل التوزيع لأحد الفصائل يكون مناسباً (ذو الترتيب **10** أو أكبر من ذلك) في حين يكون معامل التوزيع للفصائل الأخرى غير مناسب . وعلي أية حال ومن النموذج بالامكـان إجراء فصل جيد إذا كان المعامـل الثـاني ضمـن المـدى **0.1** إلـي **0.001** (أو أقل) . وتحت هذه الظروف يمكن إجـراء الفصـل باسـتعمال دورق الفصـل

Sparatory funnel ويمكن استخلاص المحلول الأصلي بكل نجاح باستخدام خمسة إلي ستة أجزاء من المذيب الجديد .

2 – الاستخلاص المستمر أو الشامل :

Exhaustive or catinouns Extraction :

يكون هذا الجهاز مفيداً لإزالة المكونات القابلة للاستخلاص من المكونات التـــي تكون لها نسب الحاجز الفاصل نسبياً غير مناسبة سوف تفصل بمدة زمنية تستغرق عدة ساعات .



جهاز الاستخلاص المستمر للنموذج

بعض الأمثلة لعمليات الاستخلاص اللاعضوية :

1- الاستخلاص بالمذيب للفلزات :

من أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب فصل أيونـات الفلـزات . وخاصـة أن كلوريدات الفلزات يمكن أن تستخلص بواسطة الأيثير من محلول 6 مولاري حـامض الهيدروكلوريك ، وإن أعداداً كبيرة من أيونات الفلزات لا تتـأثر أو يسـتخلص منهـا كميات قليلة جداً تحت هذه الظروف . فعليه يمكن إجراء عدد من طرق الفصل . منها كميات قليلة جداً تحت هذه الظروف . فعليه يمكن إجراء عدد من طرق الفصل . وإن من أهم هذه الطرق فصل الحديد (III) (ويستخلص منه 99 %) من بين العديد من الكاتيونات . إن الجزء الأكبر من الحديد في نماذج الفولاذ أو خامات الحديد يتم إزالتها بواسطة الاستخلاص حسب أسبقية التحليل لمثل هذه العناصر المختلفة مثل الكروم ، أو الألومونيوم ، أو التيتانيوم ، أو النيكل . تظهر الفصـائل المستخلصـة علـي هيئـة $HFeCl_4$. ولقد وجد كذلك أن النسبة المئوية للحديد التي تنقل أي الطـور العضـوي تعتمد علي كمية حامض الهيدروكلوريك في الطور المـائي (إن القليـل يـزال مـن المحاليل التي تكون تحت 3 مولاري والتي تكون أعلي من 9 مولاري HCl) وتعتمد كذلك علي كمية الحديد الموجودة وما لم تؤخذ الاحتياطات اللازمة فـإن اسـتخلاص الكميات الأثرية من الحديد لا تتم بصورة كلية .

2- استخلاص النترات :

يستخلص قسم من أملاح النترات بصورة انتقائية بواسطة الأيثر وكذلك بواسطة المذيبات العضوية مثال ذلك يفصل اليورانيوم عن بقية العناصـر مثـل الرصـاص والفوريوم بواسطة مستخلص الأيثر للمحلول المائي المشبع مـع نتـرات الأمونيـوم ويحتوي علي حامض النتريك بتركيز مقارب إلي 1.5 مولاري ، ويجـب أن يكـون اليورانيوم في الحالة التأكسدية 6 + . كذلك فإن نترات البرموث والحديد (III) يمكن استخلاصها إلي حد معين تحت هذه الظروف .

3- استخلاص المركبات المخلبية :

إن العديد من الكواشف العضوية تكون مركبات مخلبية مع أيونات الفلزات المختلفة ، وتكون هذه المركبات المخلبية غالباً مذابة في هذه المذيبات مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ، والبنزين والأيثر . وعليه فإن الانتقال الكمي للأيونات الفلزية للطور العضوي يكون ممكناً .

إن الكاشف 8 – هيدروكسيد كوينولين له تطبيقات واسعة لعمليات الفصل بواسطة الاستخلاص . وتكون معظم مركبات الفلزات المخلبية لهذا الكاشف مذابة في الكلوروفورم وكذلك في مذيبات عضوية أخري . ويمكن كتابة التفاعل الذي يظهر عند استخلاص المحلول المائي لأيون فلز ثنائي الشحنة M^{2+} مع مذيب عضوي يحتوي 8 – هيدروكسي كوينولين (يرمز له HQ) كالآتي :

$$2\,(HQ)_{org} + (M)_{aq}^{2+} \rightleftharpoons (MQ_2)_{org} + 2H_{aq}$$

الفصل بواسطة التقطير : Separation by Distilation

إن عملية التقطير تسمح بفصل مكونات المخلوط الذي تكون معاملات التوزيع له بين أطوار المحلول والبخار مختلفة اختلافا ملحوظاً فإذا كانت أحد الفصائل لها معامل التوزيع أكبر موازنة بالمكونات الأخرى للمخلوط ، فإن عملية الفصل تكون بسيطة . مثال ذلك يمكن أن يفصل الأمونيوم من الأيونات الموجبة الأخرى في محلول مائي بعد تحويله إلي الأمونيا وذلك بواسطة إضافة القاعدة .

يكون معامل التوزيع للأمونيا بين الطور الغازي والمحلول كبيراً وخاصة إذا حسبت حرارة المحلول . وبواسطة إمرار غاز خامل من خلال المحلول ، وبالامكان إزالة الأمونيا في الطور الغازي باستمرار وغالباً ما يتم جمعها . وتكون هذه العملية مشابهة لعملية الاستخلاص الشامل التي سبق ذكرها .

ويمكن فصل الأنتيمون والقصدير من معظم العناصر وكذلك ، الواحد عن الآخر بواسطة التقطير .

ولا يوجد عنصر يتطاير تحت هذه الظروف ما عدا الجرمانيوم . وبعد إزالـــة الأرستيك فإن الماء يقطر وإن غليان الخليط تتراوح بين 155 الي 165 ° م ، والتـــي عندما تظهر الإزالة الكمية لثلاثي كلوريد الأنتيمـــون ، ويجـــب أن يـــزداد حـــامض الهيدروكلوريك المركز إلي المحلول في أثناء عملية التقطير .

ويزداد حامض الفوسفوريك ليكون معقداً مع القصدير (VI) ويمنـــع التقطيـــر الجزيئي للكلوريد . وبعد أن يتم إزالة الأرسنيك والأنتيمون ، فيمكن فصـــل القصـــدير بوصفه رابع البروميد عند درجة 140 ° م وذلك بواسطة حامض الهيدروبروميك الي المحلول .

الفصل بواسطة الكروموتوجرافيا : Separation by Chromatography

الكروموتوجرافيا تشير إلي العمليات التي تعتمد علي الاختلاف في المعدلات rates التي تنتقل فيها المكونات الانفرادية للخليط خلال وسط مســـتقر تحـــت تـــأثير الطور المتحرك .

أنواع الأطوار المتحركة والمستقرة :

تحمل مكونات الخليط في الكروموتوجرافيا من خلال طور سام مستقر بواسطة سائل متحرك أو غاز يسمي بالطور المتحرك . وفي قسم من التطبيقات فـــإن الطـــور المستقر هو عبارة عن مادة صلبة ذات تقاسيم صغيرة جداً تحمل علي صفيحة زجاجية خفيفة أو أنبوبة معدنية . وإن الطور المتحرك يرشح من خلال مادة صلبة تحت تـــأثير الجاذبية أو نتيجة للضخ . وبالطرق الأخرى فإن الطور المستقر ربما يكـــون ورقـــة مسامية أو مادة مطحونة ناعمة والتي تنتشر علي صفيحة زجاجية ، ولهذا يكون الطور المتحرك من خلال المادة الصلبة بواسطة التأثير الشعري أو تأثير الجاذبية .

يمكن كذلك أن يكون الطور المستقر سائلاً غير متحرك والذي لا يكون ممتزجاً مع الطور المتحرك وهناك طرق متعددة استعملت لتثبيت السائل المستقر في مكانـــه . مثال ذلك المادة الصلبة ذات التقاسيم الصغيرة التي تكون مغطاة بطبقـــة رقيقـــة مـــن

السائل ، ربما تحمل علي صفيحة زجاجية أو أنبوبة معدنية والتي من خلالها يتم ترشيح الطور المتحرك . ومن الطبيعي فإن المادة الصلبة لا تلعب أي دور في عملية الفصل ، وإن وظيفتها فقط لحمل الطور السائل المستقر في مكانه ، وبالمقابل فإن الجدران الداخلية للأنبوبة الشعرية يمكن أن تطلي بطبقة رقيقة من السائل ، إن الطور الغازي المتحرك سوف يجري من خلال الأنبوبة . وأن الطور السائل يمكن أن يحمل كذلك في مكان علي ورقة ليفية أو علي السطح من دقائق مطحونة وناعمة ومحمولة علي صفيحة زجاجية .

نسبة الحاجز الفاصل : The Partition Ratio

تعتمد جميع طرق الفصل الكروماتوجرافي علي الاختلاف في الحد الذي تكون فيه المذيبات حاجزاً بين الطور المتحرك والمستقر . ويمكن أن توصف كمياً الإتزانات المتضمنة بثابت يعتمد علي الحرارة **atcmperatur – dependent constant** إن نسبة الحاجز الفاصل أو معامل الحاجز الفاصل **K** هو

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

إذ أن C_s التركيز التحليلي الكلي للمذاب في الطور المستقر و C_m هو تركيز المذاب الكلي في الطور المتحرك .

الوصف العام لعملية الكروماتوجرافيا :

تصنف طرق الكروماتوجرافيا إلي ثلاثة أصناف :-

1- التحليل النازل **Elution Analysis** .

2- التحليل الأمامي **Frontal Analysis** .

3- التحليل بواسطة الإحلال **Displacement Analysis** .

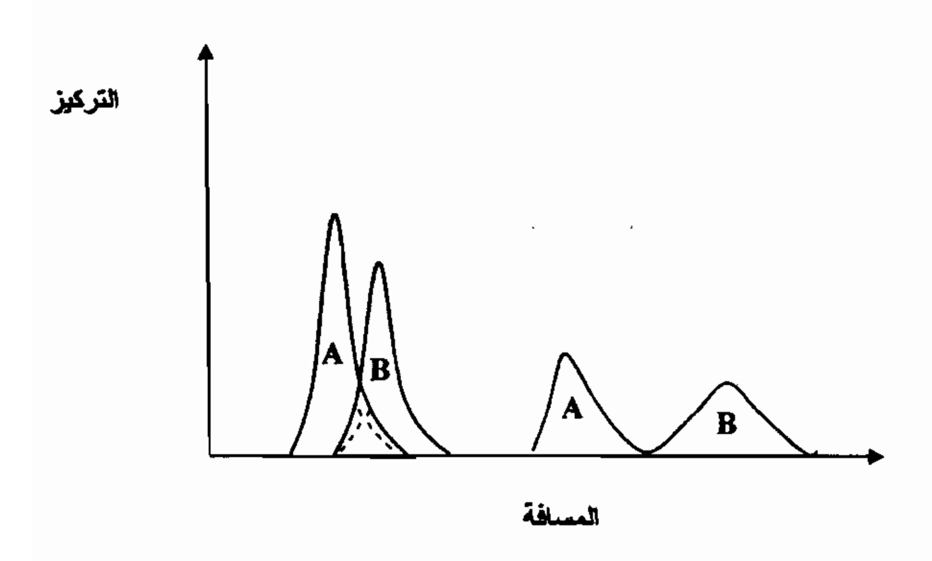
والصنف الأول هو أكثر اتساعاً من بين الطرق الثلاثة ففـي طريقـة التحليـل باستعمال كروماتوجرافيا النزول **Elution chromatography** بداخل جزء أحادي من النموذج المذاب في طور متحرك من أعلي العمود التي توزع فيه مكونات النموذج نفسها بين الطورين . إن إدخال الطور المتحرك يرغم المذيب الذي يحتوي علي جزء من النموذج بالنزول إلي أسفل العمود فيكون حاجزاً فاصلاً بـين الطـور المتحـرك وأجزاء جديدة من الطور المستقر . وفي وقت واحد فإن الحاجز بين المـذيب الجديـد والطور المستقر يظهر بجانب لنموذج الأصلي وبالإضافة المسـتمرة للمـذيب تحمـل جزيئات المذاب إلي أسفل العمود علي هيئة سلاسل انتقائية مستمرة بين الطور المتحرك والمستقر . وبسبب أن حركة المذاب يمكن أن تظهر فقط في الطور المتحرك فعلي أية حال إن معدل السرعة التي ينتقل عندها المذاب تعتمد علي الوقت الذي يستغرقه المذاب في ذلك الطور . إن ذلك الجزء من الوقت يكون صغيراً للمذيبات التي لها نسب حاجز الفصل تفضل البقاء في الطور المستقر ويكون كبيراً عندما يكون البقاء فـي الطـور المتحرك أكثر احتمالا . ومثالياً فإن الاختلاف الناتج في السرع يجعل المكونـات فـي الخليط تنفصل إلي حزم موضوعة علي طول العمود . ويمكن أن يحدث الفصل بإمرار كمية كافية من الطور المتحرك خلال العمود لتعل هذه الحزم المختلفة تمر خارجاً مـن نهاية العمود والتي يمكن أن تجمع . وبالمقابل فإن العمود الممتلئ يمكن أن يؤخذ ويقسم علي أجزاء تحتوي علي المكونات المختلفة للخليط .

إن الطريقة التي يغسل فيها المذاب من خلال العمود وذلك بواسـطة الإضـافة للمذيب الجديد تسمي بالنزول **Elution** . فإذا وضع كاشف **detector** فـي نهايـة العمود الذي يتحسس تركيز المذاب وترسم إشارته بوصفها دالة إلي الوقت (أو الحجم المزاد في الطور المتحرك) ، فيمكن الحصول علي سلاسل متماثلة من القمم يسـمي بالكروماتوجرام .

نظريات كروماتوجرافيا النزول :

لو فرضنا أن تراكيز المذيبات **A** و **B** علي كروماتوجرافيا العمود في أية حالـة مبكرة ومتأخرة من النزول . إن نسبة الحاجز الفاصل هو الأكبر في الاثنين وعليه فإن

B يتأخر خلفاً خلال عملية الحركة . وإنه لمن الواضح أن الحركة إلي أسفل العمـــود يزيد من المسافة بين القمم . وعلي أية حال تصبح كلا الحزم أعرض في الوقت نفسه ، وتقلل من كفاءة العمود بوصفه أداة فصل . لا يمكن تجنب منطقة الاتساع ، وعلي أية حال ولحسن الحظ فإنها تظهر أكثر بطأً من منطقة الفصل وعليه فمن الممكن أن يجري فصل واضح للفصائل بشرط أن يكون العمود طويلاً . كما في الشكل التالي :



لقد تم تطوير نظريتين لحساب السرعة التي عندها تتحرك منطقة المذاب وتركيزه أو شكله . أحدهما : نظرية الصفيحة **Plate Theory** والأخرى النظرية الحركيـــة . أن النظرية الأخيرة هي النظرية الأكثر فائدة ولذلك فإنها النظرية التي سوف نتعامـــل معها .

نظريـــــة الصفيحـــــة :

إن كروماتوجرافيا العمود تتألف من سلاسل متميزة ومنفردة ولكن تكون متلاصقة ، وضيقة ، وطبقات عمودية تسمي بالصفائح النظرية . ويفترض وجود اتزان للمذاب عند كل صفيحة بين الطور المتحرك والمستقر . وإن حركة المذاب والمـــذيب تظهـــر كسلاسل بمراحل متعددة من الانتقال من احدي الصفائح إلي التي تليها .

ولقد وجد أن كفاءة كروماتوجرافيا العمود بوصفها أداة فصل تزداد كلما ازداد عدد الإتزانات وهذا يعني أنه كلما ازداد عدد الصفائح النظرية . فإن عـــدد الصـــفائح النظرية **N** تستعمل لقياس كفاءة العمود . والمصطلح الثاني وهو الارتفـــاع المكـــافئ للصفيحـــة النظرية **H** ، يخدم كذلك لهذا الغرض . حيـــث أن العلاقـــة بـــين هـــذين الوسيطين هي :

$$\mathbf{N} = \frac{L}{H}$$

و **L** هي طول العمود الممتد ويجب أن يلاحظ أن **H** تقل كلما أصبحت كفاءة العمـــود أكبر . ولذلك كلما أصبحت **H** أصغر فإن عدد الاتزانات التي تظهر لطـــول معلـــوم للعمود تصبح أكثر .

معدل حركة المذاب : Migration rate of Solute

عرفنا وقت البقاء **t** انه الوقت اللازم لظهور قمة المذاب في نهاية العمـــود ذي الطول **L** ، فإن معدل حركة المذاب تعطي بواسطة **L / t** .

وبالمثل إذا كان t_m تمثل الوقت اللازم لمرور المذاب والذي لم يبق نهائياً فـــي الطور المستقر فإن t_m هي كذلك الوقت اللازم لمعدل الطور المتحرك لمرور الجريئة من خلال العمود ، إن معدل الحركـــة لهـــذا النـــوع مـــن الفصـــائل هـــي L / t_m . وإن معامـــــل الإعاقـــــة **retardation factor** أو نسبـــــة الاستبقـــــاء **R** **(retention ratio)** يكون وسيطاً مفيداً في الكروماتوجرافيا الذي هو عبارة عن نسبة حركة جزيئية المذاب بالنسبة إلي نسبة حركة المذيب . ولهذا فإن :

$$\mathbf{R} = \frac{L/t}{L/t_m} = \frac{t_m}{t}$$

وهنـاك مصطـــلح آخـــر مفيـد فـــي الكروماتوجرافيـا هــو حجــم الاســتبقاء **(retention volume) V_R** والذي يعزي إلي وقت الاستبقاء بواسطة

$$V_R = t_F$$

إذ أن **F** نسبة الجريان للطور المتحرك . والمكون الذي لا يســترد أو يحتــبس بواسطة الطور المستقر ، فإن حجم الاستبقاء V_m يعطي بواسطة

$$V_m = t_m F$$

وبتعويض هذه العلاقات في معادلة نسبة الاستبقاء نحصل علي

$$R = \frac{V_m}{V_R}$$

ونفرض الآن أن هناك اتزانا ديناميكياً في مقطع صغير من منطقـــة المـــذاب ، بحيث أن النسبة اللازمة من الوقت في كل من الطورين يساوي النســـبة بـــين كميـــة المذابات في الطورين كما يلي :

$$\frac{R}{(1-R)} = \frac{C_m V_m}{C_S V_S}$$

إذ أن C_m و C_s هي التراكيز المولارية للمذابات في الطور المتحرك والطور السائل المستقر علي التوالي وإن V_m و V_s هما الحجمان المقابلان في المقطع الــذي اختير أي أن :

$$R = \frac{V_m}{V_m + K V_S}$$

ومن الواضح أن معدل الحركة النسبية للمذاب تقل كلما ازدادت نسبة الحاجز الفاصل . ويمكن حساب الجزء في الطور المستقر $(1 - R)$.

$$(1 - \mathbf{R}) = 1 - \frac{V_m}{V_m + K V_S} = \frac{K V_m}{V_m + K V_S}$$

بعض الأنواع الشائعة من الكروماتوجرافيا :

Common Types of Chromatography :

1- كروماتوجرافيا الغاز – السائل : Gas . Liqwid Chromatography

يكون الطور المتحرك في كروماتوجرافيا الغاز – السائل غازاً خاملاً في حين يكون الطور المستقر سائلاً محمولاً علي سطح صلب . فيدخل النموذج كغاز من أعلي العمود ، إن هذه المكونات التي لها ذوبانية قليلة في الطور السائل المستقر توزع نفسها بين هذا الطور والطور الغازي حسب قانون الاتزان .

2- كروماتوجرافيا الحاجز الفاصل السائل :

Liquid Partition Chromatography :

إن الطور المستقر من أكثر المواد الصلبة السائدة استعمالاً للكروماتوجرافيـــا الفاصل الحاجز هو حامض السليسك أو هلام السليكا . إن هذه المادة تمتص الماء بشدة ، وعليه فإن الطور المستقر يكون مائياً . إن المذيبات القطبية مثل الكحول الألفـــاتي ، الجلوكوز أو النايتروميثان ، استعملت بوصفها طوراً مستقراً علي هلام السيلكا وهناك وسائط مساعدة أخري مثل النشا ، السلسلوز ، الزجاج المطحون ، ولقد استعملت الماء وسوائل عضوية أخري لإكساء هذه المواد الصلبة . والطور المتحرك قد يكون مــذيباً نقياً وخليطاً من المذيبات والتي تكون علي الأقل غير ممتزجة جزئيـــاً مـــع الطــــور المستقر .

3- كروماتوجرافيا الامتصاص : Adsorption Chromatography

أن الفصل الذي يعتمد علي كروماتوجرافيا الامتصاص تعتمد علي الاتزانــات التي تحكم توزيع مختلف فصائل المذاب بين وسطح المادة الصلبة . وهناك اختلافــات في ميل المركبات علي الامتصاص ، ومثال ذلك يمكن تمييــز علاقــة موجبــة بــين خصائص الامتصاص وعدد مجاميع الهيدروكسيد في الجزيئة ، وتوجد علاقة متشابهة للروابط الثنائية . بحيث أن المركبات التي تحتوي علي عدد من المجاميع الفعالة تكون أكثر قابلية علي البقاء في العمود من غيرها . إن قابلية الامتصاص تقل بالترتيب التالي : الحامضي > الكحول > الكاربونيل > الأستر > الهيدروكاربون . وتؤثر كذلك طبيعة المادة الممتصة في تعيين رتبة الامتصاص .

4- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني : Ion Exchonge Chromatography

إن التبادل الأيوني هو عملية يتم بها تبادل الأيونات ذات الإشارات المتشابهة بين المحلول والمادة الصلبة غير الذائبة التي تكون بتماس مع المحلول . وإن عددا من المارد الطبيعية والمحضرة تعمل بوصفها مبادلات أيونية . ومن بين هذه المواد الشائعة الذكر هي الطين والزيوليت .

وتكون راتنجات التبادل الأيوني المحضرة ذات أوزان جزيئية عالية ، ومــواد بوليمرية تحتوي علي عدد كبير من المجاميع الفعالة الأيونية لكل جزيئــة . وللتبــادل الكاتيوني يوجد اختياران ، الراتنجات ذات الحامضية القوية التي تحتوي علي مجاميع حامض السلفونيك (RSO_3H) أو راتنجات ذات حامضية ضــعيفة تحتــوي علــي حامض الكاربوكسيليك (RCOOH) . ولكن الراتنجات الأخيرة لها تطبيقات أوســع وتحتوي راتنجات التبادل الأيوني علي المجاميع الفعالة الأمينية المتصلة مــع جزيئــة البوليمر . كما أن المبادلات القاعدية القوية هي رباعية الأمينات ($RN(CH_3)\ OH^-$) أن الأنواع الضعيفة القاعدية تحتوي علي الأمينات الثنائية والثلاثية .

5- كروماتوجرافيا الورق : Paoper Chromatography

أن كروماتوجرافيا الورق عبارة عن تحوير بسيط للطريقة الكروماتوجرافيا والتي أصبحت أداة تحليل ثمينة للمحلل الكيميائي ففي هذا التطبيق فأن قطعة من الورق الخشن استعملت بدلاً من العمود المعبأ . توضع قطرة من المحلول تحتوي علي النموذج عند نقطة ما من الورقة ومن ثم يظهر الانتقال نتيجة للسريان بواسطة الطور المتحرك والمسمي بالكاشف (**developer**) . تتسبب حركة الكاشف بواسطة القوي الشعرية .

6- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة : Thin – layer Chromatography

تشابه تقنيات كروماتوجرافيا – النحيفة تقريباً كروماتوجرافيا الورق وعلي أية حال فإن الحاجز الفاصل يظهر علي طبقة من مادة ممتصة ذات دقائق صغيرة جداً والمستندة علي صفيحة زجاجية . وتشمل المواد الممتصة للكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة مثل السليكاجيل ، والألمينا والسلسلوز . تحضر . بحيث تحضر صفيحة الطبقة الرقيقة وذلك بواسطة نشر مستحلب لمادة ممتصة (مسحوقة جيداً) علي سطح صفيحة زجاجية أو علي شريحة ميكروسكوب . وتترك الصفحة حتى ثبوت المادة وللعديد من الأغراض ، قد تنشط الصفيحة وذلك بواسطة تسخينها في فرن لعدة ساعات . وأن الدقائق تبقي بدون أي شك مغطاة بغشاء خفيف من الماء . فإذا وزع النموذج بمذيب عضوي فإن التحلل سوف يكون أكثر احتمالاً حاجز فاصل سائل – سائل ومن جهة أخري فإذا تم تخفيف غشاء السيليكا بالتسخين فإن الحاجز الفاصل سوف يتضمن توازنات الامتصاص السائل الصلب .

وعند الظهور والكشف ينفط النموذج عند نهاية واحدة من الصفيحة ومن ثم يظهر بواسطة تقنية الصعود التي تم وصفها لكروماتوجرافيا الورق . تجري عملية التظهير في حاوية مغلقة مشبعة ببخار المظهر . ومن ثم تجفف الصفيحة وترش بكاشف لكشف المكونات أو بشكل 1 جم تعرض إلي بخار اليود .

7- كروماتوجرافيا الغـــــاز : Gas Chromatography

تعتمد طريقة كروماتوجرافيا الغاز علي توزيع مكونات الخليط بـــين الطـــور المتحرك والطور الساكن إذ يكون الطور المتحرك غازاً ناقلاً خاملاً inert ncarrier gas أما الطور الساكن فيكون أما مادة امتصاص صلبة solid adsorbent .

ويعتمد اختيار الغاز الناقل علي طبيعة النموذج ونوعية الكاشـــف المســـتعمل . فمثلاً يكون الهيدروجين والهيليوم بالذات مناسبين للاستعمال عندما يكون الكاشف مـــن نوع كاشف التوصيل الحراري وذلك بسبب القدرة العالية التي يملكها هذان الغازان في التوصيل الحراري إذ يسمح ذلك بحدوث تجاوب سريع من قبل الكاشف .

* الأسئلـــــة *

1- تكلم بالتفصيل عن معامل التوزيع .

2- صف طريقتين رئيسيتين في الاستخلاص بالمذيب لأيونات الفلز . إعط أمثلة لكـل واحدة .

3- صف عمليات الاتزان في الاستخلاص بالمذيب .

4- اقترح طريقة لفصل الأنيلين $C_6H_5NH_2$ قاعـدة عضـوية مـن النيتروبنـزين $C_6H_5NO_2$.

5- وضح الأسس الرئيسية لعمليات الكروماتوجرافيا جميعها .

6- صنف ستة أنواع مختلفة من الكروماتوجرافيا وضح الطور الساكن والمتحرك لكل نوع .

7- قارن المزايا الحسنة والسيئة لكروماتوجرافيا الورقـة وكروماتوجرافيـا الطبقـة الرقيقـة .

8- وضح أسس كروماتوجرافيا الغاز .

9 - اذكر أهم المرسبات اللاعضوية مع إعطاء أمثلة .

10- ما هي طرق الاستخلاص ؟ أذكر تطبيقات الاستخلاص المهمة .

تم بحمد الله



المصطلحات العلمية



" المصطلحات العلمية "

Absorbed	ممتص
Absorption	امتصاص
Absolute	مطلق
Accuracy	دقة
Accuracy of analysis	الدقة التحليلية
Acidity	حامضية
Acid-base indicator	الدليل الحامضي القاعدي
Acid-base titration	المعايرة الحامضية القاعدية
Acidimetry	طرق المعايرة الحامضية
Acid-storage cell	خلية خزن حامضية
Activity	نشاطية أو فعالية
Activity coefficient	معامل النشاطية
Adsorption indicator	دليل امتصاصي
Agar	الآجار
Aging of precipitate	إنضاج الراسب بتركه مدة من الزمن
Adsorption	امتزاز
Adsorptivity	إمتزازية
Alkali carths	القلويات الأرضية
Alkali hydroxides	الهيدروكسيدات القلوية
Alkali salts	الأملاح القلوية
Alkali metals	الفلزات القلوية

Alkalimetry	طرق المعايرة القلوية
Alkaline solution	محلول قلوي
Alkalineity	القلوية
Alkaloid	شبه قلوي
Alloy	سبيكة
Alum	شب
Alumina	أوكسيد الألومونيوم (الأمونيا)
Aluminous	شبه الوميني
Amalgam	ملغم (مزيج فلز بالزئبق)
Ammonia	أمونيا (غاز النشادر
Ammonia liquid	سائل الأمونيا
Ammonium chloride	كلوريد الأمونيوم
Ammonium hydroxide	هيدروكسيد الأمونيوم
Ammonium sulphate	كبريتات الأمونيوم
Ammonium sulphide	كبريتيد الأمونيوم
Analyse	يحلل
Analysed sample	نموذج محلل
Analysis	تحليل
Analysis (Chemical)	تحليل كيميائي
Analysis (qualitative)	تحليل نوعي
Analysis (quantitative)	تحليل كمي
Analysis (volumetric)	تحليل حجمي
Analyst	محلل

Analytical	تحليلي
Analytical balance	ميزان تحليلي
Analytical chemistry	كيمياء تحليلية
Analytical method	طريقة تحليلية
Analytical reactions	تفاعلات تحليلية
Analytical separation	الفصل التحليلي
Analytical weights	أوزان تحليلية
Angstrom	جزء من 100 مليون من السنتيمتر
Anhydride	انهدريد (بلا ماء)
Anhydrite	لامائي (خال من الماء)
Anion	أنود (مصعد) (قطب موجب)
Anodic oxidation	أكسدة أنودية
Anodic process	عملية أنودية
Anodic reactions	تفاعلات أنودية
Anodic waves	موجات أنودية
Anti – oxidation	ضد التأكسد
Apparent dissoiation	التفكك الظاهري
Apparatus	جهاز ، أجهزة
Approximate	تقريب
Aqua	ماء
Aqua distilled (a.d)	ماء مقطر
Aqua Regia	الماء الملكي
Aqueous	مائي

Aqueous extract	مستخلص مائي
Aqueous solution	محلول مائي
Argentometry	طرقة المعايرة بمحاليل الفضة
Asbestos	اسبستوس
Ashless filter paper	ورقة ترشيح عديم الرماد
Assoriation	تجمع
Atmospheric pressure	الضغط الجوي
Atomic absorption	الامتصاص الذري
atomic spectra	الأطياف الذرية
Atomic mass	كتلة ذرية
Atomic weight	الوزن الذري
Autolysis	إنحلال ذاتي
Automatic titration	المعايرة الذاتية
Auxiliary electrode	قطب إضافي
Balance	ميزان
Band spectrum	طيف شريطي
Back titration	المعايرة العكسية
Basicity	قاعدية
Base strength	قوة القاعدة
Battery	بطارية
Beakers	أقداح
Beckmann thermometer	ترمومتر بكمان
Benzidine	مركب البنزيدين

Bias	إنحياز
Bicarbonate ion (HCO_3^-)	آيون البيكاربونات
Biiodate ion	أيون الباي آيودات (آيودات حامضية)
Bismuthate reagent	الكاشف البيزموثاتي
Blank test	التحليل الخالي
Blank analysis	التقدير الضابط
Borax	بوراكس
Brine	ماء ملحي
Bunble	فقاعة
Buchner funnel	قمع بخنر
Buffer solution	محلول منظم
Buffer action	فعل المحلول المنظم
Buffer capacity	سعة المحلول المنظم
Burning	إحراق
Burrette	سحاحة
C (Centigrade)	درجة الحرارة المئوية
Calcine	يحرق
Calibrate	عاير
Calibrated	معاير
Calibrated burrette	سحاحة معايرة
Calibration	معايرة ، تدريج
Calibration curve	منحني المعايرة
Calibration factor	عامل المعايرة

Calibration test	إختبار المعايرة
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Cathode	كاثود أو مهبط أو قطب سالب
Cathodic process	عملية كاثودية
Cation	كاتيون (أيون موجب الشحنة)
Caustic soda	الصودا الكاوية
Cell	خلية
Cell battery	بطارية خلايا
Cell Connector	موصل الخلايا
Cell , Daniell	خلية دانيال
Cell , Fuel	خلية وقود
Cell , Potential	جهد الخلية
Cell , storage	خلية خزن
Cell , Voltaic	خلية فولتائية
Centrifuge	جهاز الطرد المركزي
Central atom	ذرة مركزية
Ceramies	خزفيات
Chelometric titrate	طريقة المعايرة بتكوين المركبات المخلبية
Chemical analysis	تحليل كيميائي
Chemical deviation	إنحراف كيميائي
Chemicals	المواد الكيميائية
Chemical equilibrium	الإتزان الكيميائي
Chemical factor	المعامل الكيميائي

Chemical literature	المراجع الكيميائية
Chemical potential	الجهد الكيميائي
Chemical reduction	الإختزال الكيميائي
Characteristic	مميز ، خاص
Characteristic property	صفة مميزة
Chelate compound	مركب مخلبي
Chelating agent	كاشف مخلبي
Charcoal	فحم نباتي أو حيواني
Charcoal , activated	فحم نباتي منشط
Chlorate	كلورات
Cleaning solution	محلول الغسيل
Coagulation	تخثر
Colloid	غروي
Colour change interval	فاصلة التبدل اللوني
Colorimeter	المقياس اللوني
Colourimetric analysis	التحليل الكيميائي بالطريقة اللونية
Combustion	اشتعال
Common ion	الأيون المشترك
Complementary colour	اللون المتمم
Completeness of precipitation	اكتمال الترسيب
Complex ion	أيون معقد
Complexes	معقدات
Complex formation	تكوين المعقد

Complex materials	المواد المعقدة
Complexmetric titration	طرق المعايرة بتكوين المعقدات
Complexing agent	كاشف تعقيد
Components	أجزاء
Composition	تركيب ، تكوين
Concentration	تركيز
Concentrated	مركز
Conical flask	دورق مخروطي
Constant of stability	ثابت الاستقرار
Constant of hydrolysis	ثابت التحلل المائي
Conjugate acid	الحامض المرافق
Conjugate acid – base	الأزواج الحامضية القاعدية المترافقة
Contamination of precipitates	تلوث الرواسب
Conversion	تحويل
Correction	تصحيح
Coprecipitation	الترسيب المشارك
Criteria	معايير
Crucible	خزفة
Crushing of sample	تكسير النموذج
Crystalline precipitate	راسب بلوري
Crystal	بلورة
Current – voltage curve	منحني – الجهد والتيار
Current variations	تغيرات التيار

Curve	منحني
Decantation	السكب من وعاء آخر
Decomposed	ازالة الكربون أو الفحم المترسب
Decomposition	تحلل
Decontaminant	مزيل التلوث
Degree of accuracy	درجة الدقة
Degradation	انحلال
Degree of dissociation	درجة التفكك
Degree of freedom in data	درجة التغير في المعطيات
Degree of hydrolysis	درجة التحلل المائي
Degree of ionization	درجة التأين
Deformation	تشويه
Dehydration	ازالة الماء
Dehydration agents	عوامل ترعرع الماء
Density	كثافة
Deoxidization	ازالة الأكسدة
Dessicator	جهاز التجفيف
Deviation	إنحراف
Deviation , mean	متوسط الانحراف
Deviation , minimum	النهاية الصغري للانحراف
Deviation , relative	الانحراف النسبي
Deviation , standard	الانحراف القياسي
Dilution	تخفيف

Dilution law	**قانون التخفيف**
Dilution effect	**تأثير التخفيف**
Differential titration	**المعايرة التفاضلية**
Diffusion current	**تيار الانتشار**
Digestion	**هضم**
Direct titration	**المعايرة المباشرة**
Direct weighing	**الوزن المباشر**
Displacement titration	**المعايرة بالإزاحة**
Dissociation constant	**ثابت التفكك**
Dispersion	**تشتت**
Dry of sample	**تخفيف النموذج**
Earth alkali metal	**الفلزات القلوية الترابية**
EDTA	**محلول الإديتا**
EDTA titration	**المعايرة بمحلول الإديتا**
Electro gravimetric analysis	**التحليل الوزني الكهربائي**
Electrolysis	**التحلل الكهربائي**
Electrolyre	**الكتروليت ، المنحل بالكهرباء**
Electrolyte concentration effect on Coagulation of colloids	**تأثير تركيز الالكتروليت في تخثر الغرويات**
Elemental analysis	**تحليل العناصر**
Extraction	**استخلاص**
Extactional separation	**الفصل بالستخلاص**
Exothermic	**طارد الحرارة**

End point	نقطة الانتهاء
Emission spectrum	طيف الانبعاث
Emuloifier	مستحلب
Emulsify	حول الي مستحلب
Emulsifying agent	عامل استحلاب
Emulsion	مستحلب
Emulsion , colloidal	مستحلب غرواني
Emulsoid	مستحلبات ، شبه مستحلب
Endothermic	ماص للحرارة
Equivalent point	نقطة التكافؤ
Equivalent weight	وزن مكافئ
Error	خطأ
Error in analysis	خطأ في التحليل
Error absolute	خطأ مطلق
Error , approximation	خطأ التقريب
Error limit	حد الخطأ
Error percentage	خطأ مئوي
Fajan's indicators	دلائل فاجان
Feasibility of titration	مدي صلاحية المعايرة
Ferric alum	شب الحديد
Filterability	القابلية علي الترشيح
Filterate	راشح
Filteration	ترشيح

Filter paper	ورق الترشيح
Filters	مرشحات
Fine grinding	طحن ناعم
Flame	لهب
Flame tests	اختبارات اللهب
Flame photometry	الطريقة الضوئية باللهب
Fluid	مائع
Fluorescein	فلورسين
Fluorescence	فلورة ، بريق
Fluorescent indicator	دليل فلوري
Flow	سريان ، انسياب
Flux	تدفق
Foam	رغوة
Fractional crystallization	تبلور تجزيئي
Fractional distillation	تقطير تجزيئي
Fractional precipitation	ترسب تجزيئي
Fractionation	تجزيئي
Free energy	طاقة حرة
Freezing	تجميد ، تجمد
Fuel cell	خلية الوقود
Fuming nitric acid	حامض النتريك المدخن
Fundamental	أساسي
Fundamental units	وحدات أساسية

Fundamental principles	مبادئ أساسية
Funnel	قمع
Furnace	فرن
Fuse	صهر
Fusibility	قابلية الانصهار
Fusion	انصهار
Gel	جيل
Gelation	تجمد الغروانيات
Glass (pyrex)	زجاج البيركس
Glass electrode	قطب زجاجي
Glass ware	أوعية زجاجية
Gooch crucible	بودقة مثقبة ذات مسامات
Graduated cylinder	أسطوانة مدرجة
Graduated vessel	وعاء مدرج
Graduation error	خطأ التدريج
Gram – equivalent	مكافئ جرامي
Gram – formula weight	وزن صيغة جرامي
Gram – atomic weight	وزن ذري جرامي
Granule	حبيبي
Graphite crucible	بودقة جرافيتية
Graphite electrode	قطب جرافيتي
Gravimetric analysis	تحليل وزني
Gravimetric factor (g.f)	معامل وزني

Grinding	طحن
Ground bottom flask	دورق منبسط القاعدة
Hardness	عسرة
Hard water	ماء عسر
Homogeneous precipitation	ترسيب متجانس
Hot plate	صفيحة حارة
Humidity	رطوبة
Hydrate	هيدرات ، تميأ
Hydrolysis	تحلل مائي
Hydrolysis constant	ثابت التحلل
Hydrophile	مادة ماصة للماء
Hydrophilic colloid	غرواني محب للماء
Hydrophobe	مادة كارهه للماء
Hydroscopic substance	مادة ممتصة الرطوبة
Identification	تشخيص
Ignite	أحرق
Ignition	تحميص
Ignition of precipitate	احراق الرواسب في درجة حرارة عالية جداً
Idicator	دليل
Indicator	دليل ، كاشف
Infra red radiation	اشعاع تحت الحمراء
Insoluble	عديم الذوبان
Instrumental Analysis	التحليل الآلي

Interionic attraction	التجاذب بين الأيونات
Interference	تداخل
Iodimetry	طرق المعايرة اليودية
Ionization	تأين
Ionization constant	ثابت التأين
Ionization potential	الجهد الأيوني
Iron wire	سلك حديد
Leaching	غسل بالاذابة
Limits of detection	حدود الكشف
Limestone	حجر الكلس
Line spectra	الأطياف الخطية
Masking agent	كاشف الحجب
Match colour	توافق لوني
Maximum	نهاية عظمي
Maximum value	القيمة القصوي
Mean	متوسط ، وسط
Mean absolute error	معدل الخطاء المطلق
Mean , arithmetical	الوسط الحسابي
Mean , deviation	متوسط الانحراف
Mean difference	متوسط الفرق
Mean error	متوسط الخطأ
Mean value	القيمة الوسطية
Measure	عاير

Measure device	وسيلة قياس
Measure , liquid	مقياس السوائل
Measurement	قياس
Measuring cylinder	اسطوانة مدرجة
Measuring error	خطاء في القياس
Measuring flasks	دوارق قياس
Melt	صهر
Melting	انصهار
Melting point	نقطة الانصهار
Membrane	غشاء
Metallic indicator	دليل فلز لوني
Metalloid	شبه فلز
Metamorphic	متحول الشكل
Method	طريقة
Methyl Blue	أزرق المثيل (دليل)
Methyl orange	برتقالي المثيل (دليل)
Methyl red	احمر المثيل (دليل)
Methyl yellow	أصفر المثيل (دليل)
Methyl violet	بنفسج المثيلين (دليل)
Microanalysis	التحليل بالعينات الصغيرة جداً
Microbalance	ميزان حساس جداً
Microscopical analysis	التحليل الميكرسكوبي
Mineral	معدني

Mineral analysis	تحليل المعادن
Minor analysis	تحليل المحتويات الثانوية
Mohrs salt	ملح مور
Moisture	رطوبة
Moisture content	محتوي الرطوبة
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Molecular volume	الحجم الجزيئي
Molecular dissociation	تفكك جزيئي
Monochromatic light	ضوء أحادي اللون
Monochromatic radiation	اشعاع أحادي الموجة
Mortar	هاون
Muffle furnace	فرن لهاب
N (normal)	عياري (التركيز)
Net weight	الوزن الصافي
Net contents	صافي المحتويات
Neutralization	تعادل
Non – aqueous solution	محلول لامائي
Non – metal	عنصر لا فلزي
Non – volatile	غير متطاير
Normal concentration	تركيز عياري
Normality	عيارية
Normal error curve	منحني الخطأ الطبيعي
Odour	رائحة

Odourless	عديم الرائحة
Optimal conditions	ظروف مثلي
Oxidant , Oxidation	مؤكسد
Oxidation number	رقم أو عدد التأكسد
Oxidation potential	جهد التأكسد
Oxidation – reduction indicator	دليل تأكسدي- اختزالي
Oxidation – reduction reaction	تفاعل تأكسدي – اختزالي
Oxidizable	قابل للأكسدة
Oxidize	يؤكسد
Oxidizing agent	عامل مؤكسد
Oxidizing flame	لهب مؤكسد
Percentage Concentration	التركيز المئوي
Personal error	خطأ شخصي
Phenol red	أحمر الفينول (دليل)
Phenolphthalein	الفينولفثالين (دليل)
pH – meter	مقياس الأس الهيدروجيني
Photometer	مقياس التحليل الضوئي
Photometric	المعايرة الفوتومترية
Pipette	ماصة
Platinum crucible	بوتقة البلاتين
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Potentiometric titration	المعايرة الجهدية
Precipitation	ترسيب

Precipitant مرسب

Precipitation from Homogeneous Solution (PFHS)

الترسيب من محلول متجانس

Precision balance ميزان بالغ

Primary standard معيار أولي

Proportional error الخطأ التناسبي

Pyrolysis انحلال حراري

Polarography البولاروجرافيا

Poroelain Crucible بودقة خزفية

Porcelain wares أدوات خزفية

Post precipitation ترسيب لاحق

Quality نوعية

Qualitative Analysis التحليل النوعي

Qualitative test اختبار نوعي

Quantitative كمي ، مقداري

Quantitative analysis التحليل الكمي

Quarz ceucible بودقة كوارتزية

Quinolin yellow اصفر الكونيولين (دليل)

Raclioanalytical chemistry الكيمياء التحليلية الاشعاعية

Radiometric titration المعايرة بالطريقة الاشعاعية

Range مدي

Rare نادر

Rare earth metals الفلزات الترابية النادرة

Rare earth minerals	معادن الفلزات الترابية النادرة
Rate earth oxide	اكاسيد الفلزات الترابية النادرة
Rate	معدل
Rate of oxidation	معدل أو سرعة التأكسد
Rate of reaction	معدل سرعة التفاعل
Reactants	المواد الداخلة في التفاعل
Reaction	تفاعل
Reaction mechanism	آلية التفاعل
Reagent	كاشف – مفاعل
Recrystallization	إعادة التبلور
Reduce	يختزل
Reduced	مختزل
Reducing agent	عامل إختزال
Reducing flame	لهب مختزل
Reflux condenser	مكثف عاكس
Refining	تكرير
Refining process	عملية التكرير
Rejection of results	اهمال النتائج
Remains	بقايا
Removel of contaminants	ازالة الملوثات
Repeatability	تكرارية
Report	تقرير ، بيان
Residue	راسب

Residua	متخلفات
Residual ash	الرماد المتبقي
Residual errors	أخطاء متبقية ولا يمكن تلافيها
Resonance	رنين
Resorb	الممتص ثانية
Round bottom flask	دورق كروي القاعدة
Rubber tube	أنبوب مطاطي
Safety	أمن ، سلامة
Salt	ملح
Salting out	فصل بالتلميح
Sample	عينة
Sand	رمل
Sand bath	حمام رملي
Saturate	شبع
Saturation	اشباع ، تشبع
Saturated solution	محلول مشبع
Scale	مقياس
Scale error	خطأ القياس
Schematic	تخطيطي
Sealed tube	أنبوب مغلق
Selective	انتقائي
Selective reaction	تفاعل انتقائي
Selectivity	انتقائية

Seed crystal	بلورة بدء التبلور
Semi micro – qualitative analysis	تحليل نوعي شبه دقيق
Sensitive	حساس
Sensitive balance	ميزان حساس
Sensitive reaction	تفاعل حساس
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Separating funnel	قمع فصل
Silver reduction	الاختزال بالفضة
Single pan balance	ميزان احادي الكفة
Single beam photometer	فوتومتر احادي الحزمة
Soda ash	رماد الصودا
Soda , Caustic	الصودا الكاوية
Soda lime	جير الصودا
Solid solution	محلول صلب
Solubility	ذوبانية
Solubility curve	منحني الذوبانية
Soluble	قابل للذوبان
Solute	المذاب
Solution	محلول
Solution aqueous	محلول مائي
Solution Colloidal	محلول غرواني
Solvate	تذاوب

Solvent	مذيب
Solvent extraction	الاستخلاص بالمذيبات
Sorption	امتصاص
Specific gravity	الوزن النوعي
Spectrum	طيف
Spectrum absorption	طيف الامتصاص
Spectrum analysis	التحليل الطيفي
Spectrum analyzer	محلل طيفي
Spectrum , (emission)	طيف الانبعاث
Spectrometer	مقياس الطيف
Spectrophotometer	فوتومتر طيفي
Stable stability	مستقر
Standard solution	ثبات
Standardization	محلول
Standard deviation	معايرة
Standard samples	الانحراف القياسي
Starch	نماذج قياسية النشا (دليل)
Steam bath	حمام بخاري
Standard temperature and pressure (S . T . P)	درجة الحرارة والضغط القياسيين
Stirring	تقليب
Substitution	استبدال
Summation of analytical results	مجموع النتائج التحليلية

Supernatant liquid	السائل الرائق فوق الراسب
Supersaturated solution	محلول فوق المشبع
Surface tension	الشد السطحي
Suspension	معلق
Suspensoid	شبه معلق
Symmetry	تماثل
Synthetic resin	الراتنجات الاصطناعية
Talc	سليكات الماغنسيوم (التلك)
Temporary Hardness	العسرة المؤقته
Test	فحص ، اختبار
Testing of weights	فحص الأوزان
Thermal methods of analysis	طرق التحليل الحرارية
Thermometer	مقياس درجة الحرارة
Thermometric	طرق المعايرة الحرارية
Thymol blue	التمويل الأزرق (دليل)
Titer = Titre	عيار حجمي
Titration	معايرة
Titration Curve	منحني المعايرة
Titrimetric analysis	التحليل الكمي العياري
Titrimetry	طرقة التحليل الكمي بالمعايرة
Total acidity	الحموضة الكلية
Trace element	عناصر نادرة
Transition metal	فلز انتقالي

True solution	محلول حقيقي
Turbidity	نقل
Turbidity	تعكر
Turbidmetric analysis	طريقة التحليل بقياس التعكر في محلول معلق
Ultramicro analysis	تحليل المقادير فائق الصغر
Ultra – violte absorption spectrometry	طرقة قياس طيف الامتصاص الأشعة الفوق بنفسجية
Ultra – violet spectrum	طيف الأشعة فوق البنفسجية
Unsaturated	غير مشبع
Unstable compound	مركب غير مستقر
Vacuum distillation	التقطير الفراغي
Vapour pressure	ضغط البخار
Variance	تباين
Vaseline	الفازلين
Ventilation	تهوية ؛ تجديد الهواء
Viscosity	لزوجية
Visible radiations	اشعاعات مرئية
Visible spectrum	طيف مرئي
Volatilization	تطاير
Voltmeter	مقياس الفولتية
Volumetric	حجمي
Volumetric analysis	التحليل الحجمي
Volumetric flask	دورق حجمي

Volumetry	طريقة التحليل الحجمي
Washing bottle	قنينة الغسيل
Washing of precipitate	غسل الراسب
Water bath	حمام مائي
Water content	المحتوي المائي
Water hardness	عسرة الماء
Water of crystallization	ماء التبلور
Water of hydration	ماء التميؤ
Water – soluble	ذائب في الماء
Wave length	الطول الموجي
Weak acid	حامض ضعيف
Weak base	قاعدة ضعيفة
Weighing bottle	قنينة الوزن
Weights	أوزان
Wool , glass	صوف الزجاج
X – ray	الأشعة السينية
X – ray spectrometer	مقياس طيف الأشعة السينية
Yield	الناتج
Zeolite	مركب من سليكات الألومونيوم المميأ مع الصوديوم أو الكالسيوم
Zeolite process	طريقة الزيوليت لإزالة عسرة الماء

الملاحق

" الملاحـــــق "

جدول (1) خواص بعض الأحماض والقواعد

المـــــادة	الصيغـــــة	الوزن المكافئ	النسبة المئوية	الكثافة	العيارية التقريبية
حامض الخليك	CH_3COOH	60.05	99.5	1.05	17.5
حامض الهيدروكلوريك	HCl	36.50	35.0	1.18	11.0
حامض الهيدروفلوريك	HF	20.01	46	1.15	26.5
حامض النيتريك	HNO_3	63.03	71-70	1.42	16.0
حامض الأوكزاليك	$(COOH)_2.2H_2O$	630.3	-	-	-
حامض البركلوريك	$HClO_4$	110.47	70	1.66	11.6
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	49.04	96	1.84	36
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	32.67	85	1.69	44
أمونيا	NH_3	17.03	27	0.88	14.3
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	56.10	-	-	-
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	40.06	-	-	-

جدول (2) بعض المواد القياسية الأولية للأحماض والقواعد

مادة قياسي أولية	الصيغـــــــة	الوزن المكافئ	الصبغة	نوع الدليل
فثالات البوتاسيوم الحامضية	$C_6H_4(COOH)(COOK)$	204.22	حامض ضعيف	فينولفثالين
حامض الكبريتيك	NH_2SO_4H	97.1	حامض قوي	فينولفثالين
أيودات البوتاسيوم الحامضية	$KH(IO_3)_2$	389.93	حامض قوي	فينولفثالين
حامض البنزويك	C_6H_5COOH	122.12	حامض ضعيف	فينولفثالين
أرثوـكلور حمض البنزويك	C_4H_3OCOOH	112.08	حامض ضعيف	فينولفثالين
حامض الفورميك	$C_6H_4Cl(COOH)$	156.57	حامض ضعيف	فينولفثالين
البوراكس	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	190.72	قاعدة ضعيفة	المثيل الأحمر
كاربونات الصوديوم	Na_2CO_3	53.00	قاعدة	المثيل البرتقالي
كاربونات البوتاسيوم الحامضية	$KHCO_3$	100.12	قاعدة ضعيفة	بروموكريزول الأخضر

جدول (3) عدد من المواد القياسية الأولية الفضية

مادة قياسية أولية	الصيغــــــة	الوزن المكافئ
كلوريد الصوديوم	$NaCl$	58.45
كلوريد البوتاسيوم	$NaCl$	74.56
نترات الفضة	$AgNO_3$	169.89
الفضة	Ag	107.88
نترات الزنبقيك	$Hg(NO_3)_2$	322.61
دايكرومات البوتاسيوم	$K_2Cr_2O_7$	49.04
كرومات البوتاسيوم	$KBrO_3$	27.84
أيودات البوتاسيوم	KIO_3	53.50 ، 3567
يوديد البوتاسيومالحامضي	$KH(IO_3)_2$	32.50
أوكزات الصوديوم	$Na_2C_2O_4$	67.01

جدول (4) جهود الاختزال القياسية لبعض المواد عند 25^{o}
وتركيز 1 M وضغط جوي واحد

حالة التأكسد	نصف التفاعل	E^{o} (Volt)
$S_2O_8^{-2} \mid SO_4^{-2}$	$S_2O_8^{-2} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2SO_4^{-2}$	2.01
$H_2O_2 \mid H_2O$	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78
$MnO_4^{-} \mid Mn^{+2}$	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + Se^{-} \rightleftharpoons Mn^{+3} + 4H_2O$	1.51
$Cl_2 \mid Cl^{-}$	$Cl_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1.36
$Cr_2O_7^{-} \mid Cr^{+3}$	$Cr_2O_7^{-2} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons Cr^{+3} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 \mid Mn^{+2}$	$MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn^{+2} + 2H_2O$	1.23
$O_2 \mid H_2O$	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
$Ag^{+} \mid Ag$	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0.80
$Hg_2^{+2} \mid Hg$	$Hg_2^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg$	0.79
$Fe^{+3} \mid Fe^{+2}$	$Fe^{+3} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{+2}$	0.77
$I_2 \mid I^{-}$	$I_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$	0.54
$Cu^{+2} \mid Cu$	$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0.34
$H^{+} \mid H_2$	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Sn^{+2} \mid Sn$	$Sn^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	- 0.14
$Fe^{+2} \mid Fe$	$Fe^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	- 0.44
$Cr^{+3} \mid Cr$	$Cr^{+3} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	- 0.74
$Zn^{+2} \mid Zn$	$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	- 0.76
$Al^{+3} \mid Al$	$Al^{+3} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	- 1.66
$Mg^{+2} \mid Mg$	$Mg^{+2} + e^{-} \rightleftharpoons Mg$	- 2.37
$Na^{+} \mid Na$	$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$	- 2.71
$Ca^{+2} \mid Ca$	$Ca^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	- 2.87
$Li^{+} \mid Li$	$Li^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Li$	- 3.05

المراجـــع



" المراجع "

1- " أسس التحليل الحجمي " د . عيسي مصطفي عيسي وآخرون . مكتبة القاهرة الحديثة – القاهرة – مصر 1968 .

2- " الكيمياء التحليلية " د . عبد الخالق السباعي ، د . جمال الدين طنطاوي ، د . نبيلة بكري ، د . عبد السلام محمد مرعـــي . دار المطبوعات الجديدة – القاهرة مصر 1974 .

3- " الكيمياء التحليلية الكمية " د . مجيد محمد علي القيسي ، د . جواد سلمان البدري . د . عالية حسن يسار . د . كنعان جميل ، د . سامي طوبيا جامعة بغداد 1978 .

4- " الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضـــوية – التحليــل الحجمـــي والوزني " د . هادي عوض . د . جواد سلمان البدري . د . صالح سعيد ، د . عبد الكريم الشـــلال . جامعـــة بغداد . 1982

5- " الكيمياء التحليلية " أ . كريشكوف ، أ . يارسالافتسيف . دارمير للطباعة والنشر – روسيا . 1982 (الجزء الأول)

6- " الكيمياء التحليلية " أ . كريشكوف ، أ . يارسالافتسيف . دارمير للطباعة والنشر – روسيا . 1982 (الجزء الثاني)

7- " أسس الكيمياء التحليلية " د . مؤيد قاسم العباجي ، د . ثابت سعيد الغبشة . جامعة الموصل . كلية التربية _ الموصل 1983

8- " الكيمياء التحليلية " د . دونالد ، د . بيتر زبـــك ، زكلايـــد . د . فرانـــك منشورات مجمع اللغة العربية الأردني 1984

9- " **التحليل الوصفي والحجمي** " د . ثابت سعيد الغبشـــة ، د . مؤيـــد قاســـم العباجي . جامعة الموصل - 1985

10- " **مقدمة في الكيمياء التحليلية والفيزيائية** " د . مهدي نـــاجي الزكـــدم - جامعة البصرة 1986

11- " **التحليل الكيميائي في الصناعة** " ف . بوسيبكايكو . ن . فاســـينا . دار مير للطباعة والنشر _ روسيا . 1987

12- " **التحليل النوعي غير العضوي** " د . صلاح الدين مصطفي سلطان ، د . محمد بن عبد العزيز الحجامي - جامعة الملـــك ســـعود 1987

13- **الكيمياء التحليلية - التحليل الحجمي والوزني** " د . إبراهيم زامل الزامـــل وآخرون جامعة الملك سعود . الرياض 1988

14- " **الكيمياء التحليلية** " د . محضود أبو دان . جامعة حلب 1989

15- " **مبادئ الكيمياء التحليلية** " د . محمد عيد سمرة ، د . خليل محمود طبيل . جامعة عمر المختار 1992 .

16- " **الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي** " د . إبـــراهيم زامـــل الزامـــل . دار الخريجي للنشر والتوزيع - الرياض 1996

17- " **الكيمياء التحليلية** " د . محمد علي خليفة الصالح . جامعة الملك ســـعود الرياض 1997 .

18- " **الكيمياء التحليلية الحجميـــة** " د . يحيي محمد الشـــعيبي ، د . عبـــد الله عوض بالميسي ، د . محمد عبد القادر خطاب . جامعة صنعاء 1997

19 - " **الكيمياء التحليلية** " د . عبد الحكيم طه قنديل . دار الفكـــر العربـــي ز القاهرة 2002

20 – " **أسس الكيمياء الفيزيائية** " أ . د . محمد مجدي واصـــل . دار الفجــر للنشر والتوزيع – القاهرة – 2003 .

21 – " **التحليل الآلي في الكيمياء التحليلية** " د . مؤيد قاسم الســعباجي . د . محمد صالح . عبد القادر الحافظ . الدار العلمية الدوليــة للنشر والتوزيع ودار الثقافة للنشر والتوزيــع . عمـــان **2002** .

22 – " **مبادئ الكيمياء العامة** " أ . د . محمد مجدي واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة – **2003** .

المحتويات

" المحتويات "

الباب الثالث : الذوبانية وحاصل الإذابة 57

الباب السادس : تفاعلات الأكسدة والاختزال 209